

Über Substitutions- und Cycloadditionsreaktionen von Imidovanadium(IV/V)-chloriden

Vom Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern
zur Verleihung des akademischen Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
genehmigte

Dissertation

(D386)

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Uwe Fischbeck

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr. F. Preuss
Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 20. März 2001

Kaiserslautern 2001

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 20.03.2001

Promotionskommission:

Vorsitzender: Prof. Dr. G. Himbert

1. Berichterstatter: Prof. Dr. F. Preuss

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Sitzmann

Die vorliegende Arbeit entstand zwischen Februar 1998 und März 2001 im Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern.

Auf diesem Wege möchte ich mich sehr herzlich bei Herrn Prof. Dr. F. Preuss, für den mir gewährten Freiraum bei der Bearbeitung des Themas, für seine Diskussionsbereitschaft, Begeisterungsfähigkeit und für das in mich gesetzte Vertrauen bedanken.

Meinen Eltern gewidmet.

...Unzaehlige Fragen, die nach einer Antwort suchen, einer
Antwort, die wieder eine neue Frage aufwerfen wird, und
die naechste Antwort wieder die naechste Frage und so
weiter und so weiter.

Doch ist es am Ende nicht immer wieder die gleiche Frage,
und immer wieder die gleiche Antwort?

Der Ball ist rund,
das Spiel dauert neunzig Minuten.
Alles andere ist Theorie.

aus „Lola rennt“

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Historie	1
1.2	Reaktionen der Imidovanadium(V)-Komplexe	3
1.2.1	<i>Substitutionsreaktionen unter Erhalt der Imidogruppe</i>	<i>3</i>
1.2.2	<i>Substitutionsreaktionen der Imidogruppe</i>	<i>4</i>
1.2.3	<i>Substitutionsreaktionen an der Imidogruppe</i>	<i>5</i>
1.2.4	<i>Additionsreaktionen unter Erhalt der Imidogruppe</i>	<i>6</i>
1.2.5	<i>Additionsreaktionen unter Einbeziehung der Imidogruppe</i>	<i>8</i>
1.2.6	<i>Reduktionsreaktionen</i>	<i>10</i>
2	Problemstellung	12
3	Eigene Ergebnisse	13
3.1	Synthese und Charakterisierung neuer Imidovanadium(V)-Verbindungen	13
3.1.1	<i>Alkylimidovanadium(V)trichloride</i>	<i>13</i>
3.1.1.1	Darstellung und Eigenschaften	13
3.1.1.2	NMR-Spektroskopie	14
3.1.2	<i>Reaktionen des Trimethylsilylimidovanadium(V)trichlorid 14</i>	<i>15</i>
3.1.2.1	Reaktivität gegenüber Methanol und Phenol	15
3.1.2.2	Reaktivität gegenüber Lithiumalkoxiden und Lithiumphenolat	16
3.1.2.3	Reaktivität gegenüber Chlorwasserstoff	17
3.1.2.4	Reaktivität gegenüber Pyridiniumhydrochlorid	20
3.1.3	<i>Derivatisierung des Imidovanadium(V)trichlorids 37</i>	<i>21</i>
3.1.3.1	Pyridinium-nitrido-trichlorovanadat(V)	21
3.1.3.2	Tris(<i>tert</i> -butoxo)imidovanadium(V)-trichlorid	21
3.1.4	<i>Dichloro-bis(tert-butylimido)-bis(μ-tert-butylimido)divanadium(V)</i>	<i>22</i>
3.2	<i>tert</i> -Butylphosphaacetylen als Reaktionspartner von Imidovanadium(V)- Komplexen	24
3.2.1	<i>1,2,4-Azaphosphavanada(V)cyclobutene</i>	<i>25</i>

3.2.1.1	Darstellung und Charakterisierung	25
3.2.1.2	Stabilität	28
3.2.1.2.1	NMR-Spektroskopie der 1 <i>H</i> -1,2,4-Azadiphosphole	30
3.2.1.3	Reaktivität gegenüber Phenylacetylen	31
3.2.1.3.1	NMR-Spektroskopie der 1 <i>H</i> -1,2-Azaphosphole	33
3.2.1.3.2	Mechanistische Überlegungen	34
3.2.2	<i>Cyclooligomerisierungen von tert-Butylphosphaalkin</i>	35
3.2.2.1	Darstellung des 2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butyl-1,3,5-triphosphabenzol	35
3.2.2.1.1	Mechanistische Überlegungen	36
3.2.2.2	Unselektive Cyclooligomerisierungen	39
3.2.2.3	Versuch der Trimerisierung von Methylidiphosphin.....	41
3.2.2.3.1	Gezielte Komplexierung des <i>tert</i> -Butylimidovanadium(V)trichlorids mit Tetraglyme.....	42
3.3	Phosphaalkine als Reaktionspartner von $\text{OVCl}_3 \cdot \text{DME}$ und OTaCl_3	44
3.3.1	<i>1,2-Dichlor-2-alkyl-phosphaethene</i>	44
3.3.1.1	Darstellung und Eigenschaften	44
3.3.1.2	NMR-Spektroskopie	46
3.3.2	<i>1,2,3,4-Tetrachloro-3,4-di-tert-butyl-1,2-diphosphetan</i>	47
3.3.2.1	Darstellung und Eigenschaften	47
3.3.2.2	NMR-Spektroskopie	49
3.4	Reaktivität von 1,2-Dimethoxoethan-dichloro- <i>tert</i> -butylimidovanadium(IV) gegenüber Nukleophilen.....	51
3.4.1	<i>Umsetzungen mit Lithiumtriphenylsilanolat und Lithium-iso-propanolat</i> .52	
3.4.1.1	Tris(triphenylsiloxo)- <i>tert</i> -butylimidovanadium(V)	52
3.4.1.2	Tris(<i>iso</i> -propoxo)- <i>tert</i> -butylimidovanadium(V)	53
3.4.2	<i>Umsetzungen mit Lithiumthiolaten</i>	55
3.4.2.1	Darstellung der Tris(thiolato)- <i>tert</i> -butylimidovanadium(V)-Komplexe	56
3.4.2.2	Charakterisierung und Eigenschaften	57
3.4.3	<i>Umsetzung mit Lithiumphenylselenolat</i>	58
3.4.4	<i>Umsetzungen mit Lithiumamiden</i>	59
3.4.4.1	Tris(di- <i>iso</i> -propylamido)- <i>tert</i> -butylimidovanadium(V).....	59
3.4.4.1.1	Darstellung und Eigenschaften.....	59
3.4.4.1.2	NMR-Spektroskopie.....	60

3.4.4.2	Tetrakis(<i>tert</i> -butylamido)bis(μ - <i>tert</i> -butylimido)divanadium(IV).....	62
3.4.4.2.1	Darstellung und Eigenschaften.....	62
3.4.4.2.2	NMR-Spektroskopie.....	63
3.4.5	Umsetzungen mit Lithiumalkylen	64
3.4.5.1	Bis(μ - <i>tert</i> -butylimido)tetramethyldivanadium(IV).....	64
3.4.5.1.1	Trimethyl- <i>tert</i> -butyl-imidovanadium(V).....	65
3.4.5.2	Umsetzungen mit <i>n</i> -Butyllithium und <i>tert</i> -Butyllithium	66
3.4.5.3	Tris(trimethylsilylmethyl)- <i>tert</i> -butylimidovanadium(V).....	67
3.4.5.4	Tris(neopentyl)- <i>tert</i> -butylimidovanadium(V).....	68
3.4.6	Umsetzungen mit Cyclopentadienyllithium.....	70
3.4.6.1	Reaktionen des Cyclopentadienyllithium mit <i>tert</i> - Butylimidovanadium(V)trichlorid	73
3.4.7	Fazit.....	76
4	NMR-Spektroskopie.....	78
4.1	⁵¹ V-NMR-Spektroskopie.....	78
4.2	¹⁴ N-NMR-Spektroskopie.....	81
5	Zusammenfassung.....	85
5.1	Synthese und Charakterisierung neuer Imidovanadium(V)-Verbindungen	85
5.2	<i>tert</i> -Butylphosphaacetylen als Reaktionspartner von Imidovanadium(V)- Komplexen	88
5.3	Reaktivität von 1,2-Dimethoxoethan-dichloro- <i>tert</i> -butylimidovanadium(IV) gegenüber Nukleophilen.....	91
6	Experimenteller Teil.....	96
6.1	Allgemeine Arbeitstechnik und Geräte	96
6.2	Ausgangsverbindungen	98
6.3	Synthese der Imidovanadiumtrichloride.....	100
6.3.1	Trichlorotrimethylsilylimidovanadium(V) 14.....	100
6.3.2	Trichloro-2,2-dimethylpropylimidovanadium(V) 33a.....	100
6.3.3	Trichloro- <i>n</i> -propylimidovanadium(V) 33b.....	101
6.3.4	Trichlorocyclohexylimidovanadium(V) 33c	102
6.3.5	Trichloro(triphenylmethyl)imidovanadium(V) 33d	103

6.4	Reaktionen des Trichlorotrimethylsilylimidovanadium(V) 14	104
6.4.1	<i>Dichloro-methoxo-trimethylsilylimidovanadium(V)</i> 34	104
6.4.2	<i>Dichloro-phenolato-trimethylsilylimidovanadium(V)</i> 35.....	105
6.4.3	<i>Tris(tert-butoxo)trimethylsilylimidovanadium(V)</i> 36.....	106
6.4.4	<i>Trichloroimidovanadium(V)</i> 37.....	107
6.4.4.1	Aufarbeitung des Zersetzungsproduktes „VCl ₃ ·NH ₃ “ 38	108
6.4.5	<i>Pyridinium-nitrido-trichlorovanadat(V)</i> 41	108
6.4.6	<i>Tris(tert-butoxo)imidovanadium(V)</i> 42	109
6.5	Bisimidovanadium-Komplexe	110
6.5.1	<i>Bis(tert-butylamido)-bis(tert-butylimido)bis(μ-tert-butylimido)divanadium(V)</i> 95.....	110
6.5.2	<i>Dichloro-bis(tert-butylimido)-bis(μ-tert-butylimido)divanadium(V)</i> 96..	111
6.6	1,2,4-Azaphosphavanada(V)cyclobutene	112
6.6.1	<i>3-tert-Butyl-4,4,4-trichloro-1-(2,2-dimethyl)propyl-1,2,4-azaphosphavanada(V)cyclobut-2-en</i> 44a	112
6.6.2	<i>3-tert-Butyl-4,4,4-trichloro-1-n-propyl-1,2,4-azaphosphavanada(V)cyclobut-2-en</i> 44b	112
6.6.3	<i>3-tert-Butyl-4,4,4-trichloro-1-cyclohexyl-1,2,4-azaphosphavanada(V)cyclobut-2-en</i> 44c	113
6.6.4	<i>3-tert-Butyl-4,4,4-trichloro-1-(triphenylmethyl)-1,2,4-azaphosphavanada(V)cyclobut-2-en</i> 44d	113
6.6.5	<i>3-tert-Butyl-4,4,4-trichloro-1-(trimethylsilyl)-1,2,4-azaphosphavanada(V)cyclobut-2-en</i> 44e	114
6.7	1H-1,2,4-Azadiphosphole	115
6.7.1	<i>3,5-Di-tert-butyl-1-(2,2-dimethyl)propyl-1H-1,2,4-azadiphosphol</i> 45a ..	115
6.7.2	<i>3,5-Di-tert-butyl-1-n-propyl-1H-1,2,4-azadiphosphol</i> 45b.....	116
6.7.3	<i>3,5-Di-tert-butyl-1-cyclohexyl-1H-1,2,4-azadiphosphol</i> 45c	118
6.8	1H-1,2-Azaphosphole.....	119
6.8.1	<i>3-tert-Butyl-5-phenyl-1-(2,2-dimethyl)propyl-1H-1,2-azaphosphol</i> 47a .	119
6.8.2	<i>3-tert-Butyl-5-phenyl-1-n-propyl-1H-1,2-azaphosphol</i> 47b.....	120
6.8.3	<i>3-tert-Butyl-1-cyclohexyl-5-phenyl-1H-1,2-azaphosphol</i> 47c.....	122

6.9	Cyclooligomerisierungen von <i>tert</i> -Butylphosphaalkin.....	123
6.9.1	2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butyl-1,3,5-triphosphabenzol 49.....	123
6.9.1.1	5,7-Di- <i>tert</i> -butyl-3-tris(trimethylsilyl)-3-aza-1,2,4,6-tetraphosphatetra- cyclo[3.2.0.0 ^{2,7} .0 ^{4,6}]-heptan 53.....	124
6.9.2	Unselektive Cyclooligomerisierungen.....	124
6.9.3	Versuch der Trimerisierung von Methylidinphosphin.....	125
6.9.4	(μ -Tetracyclime)-bis[trichloro- <i>tert</i> -butylimidovanadium(V)] 57.....	125
6.10	Phosphaalkine als Reaktionspartner von OVC _l ₃ -DME und OTaCl ₃	126
6.10.1	1,2-Dichlor-2- <i>tert</i> -butyl-phosphaethen 60.....	126
6.10.2	1,2-Dichlor-2-(1-adamantyl)-phosphaethen 61.....	127
6.10.3	1,2,3,4-Tetrachloro-3,4-di- <i>tert</i> -butyl-1,2-diphosphetan 64.....	128
6.11	Reaktionen des 1,2-Dimethoxoethan-dichloro- <i>tert</i> -butylimidovanadium(IV) 32.....	130
6.11.1	Tris(triphenylsiloxo)- <i>tert</i> -butylimidovanadium(V) 68a.....	130
6.11.2	Tris(<i>iso</i> -propoxo)- <i>tert</i> -butylimidovanadium(V) 68b.....	130
6.11.3	Tris(<i>tert</i> -butylthiolato)- <i>tert</i> -butylimidovanadium(V) 73a.....	131
6.11.4	Tris(<i>p</i> -tolylthiolato)- <i>tert</i> -butylimidovanadium(V) 73b.....	132
6.11.5	Umsetzung mit Lithiumphenylselenolat.....	133
6.11.6	Tris(di- <i>iso</i> -propylamido)- <i>tert</i> -butylimidovanadium(V) 77.....	133
6.11.7	Tetrakis(<i>tert</i> -butylamido)bis(μ - <i>tert</i> -butylimido)divanadium(IV) 79.....	134
6.11.8	Bis(μ - <i>tert</i> -butylimido)tetramethyldivanadium(IV) 81.....	135
6.11.8.1	Trimethyl- <i>tert</i> -butylimidovanadium(V) 82.....	136
6.11.9	Umsetzung mit <i>n</i> -Butyllithium bzw. <i>tert</i> -Butyllithium.....	136
6.11.10	Tris(trimethylsilylmethyl)- <i>tert</i> -butylimidovanadium(V) 84.....	137
6.11.11	Tris(neopentyl)- <i>tert</i> -butylimidovanadium(V) 85.....	137
6.11.12	Umsetzungen mit Cyclopentadienyllithium.....	138
6.11.12.1	Umsetzung von 32 mit LiCp (1:1) in Toluol.....	138
6.11.12.2	Umsetzung von 32 mit LiCp in Toluol (1:2), THF (1:1 und 1:2) / Umsetzung von 69 mit LiCp in Toluol (1:1).....	139
6.11.12.3	Umsetzung von 69 mit LiCp in Toluol (1:1) und PMe ₃	139
6.11.12.4	Chloro(η^5 -cyclopentadienyl)(η^3 -cyclopentadienyl)- <i>tert</i> - butylimidovanadium(V) 91.....	140

6.11.12.5	Biscyclopentadienyl- <i>tert</i> -butylimidovanadium(IV) 94	142
7	Abkürzungsverzeichnis.....	143
8	Literatur	144

1 Einleitung

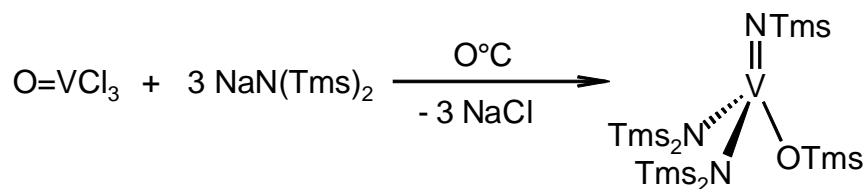
Die metallorganische Chemie nimmt in der chemischen Industrie und deren Forschung eine bedeutende Stellung ein. So sind metallorganische Verbindungen für viele technische Anwendungen von immenser Relevanz und bei ihrem Einsatz als Katalysatoren unentbehrlich.

Eine breite Grundlagenforschung auf diesem Gebiet ist notwendig, um dem wachsenden Bedarf an effektiven Katalysatoren mit spezifischen Eigenschaften gerecht zu werden. Sie ermöglicht es, Mechanismen vieler Katalysereaktionen zu verstehen und neue Verbindungsstrukturen und Reaktionsweisen zu entdecken ^[1].

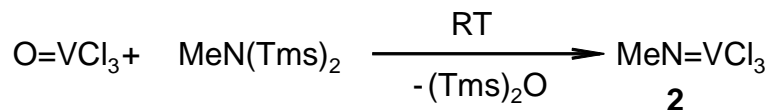
Ein interessantes Forschungsgebiet in der anorganischen Chemie sind die Imido-Übergangsmetall-Komplexe, die den Zugang zur Übergangsmetall-Chemie in hohen Oxidationsstufen erleichtern. Im Gegensatz zum isoelektronischen Oxo-Liganden kann durch Variation des organischen Rests der Imido-Gruppe eine Veränderung und Kontrolle der elektronischen und sterischen Eigenschaften der betreffenden Komplexe erreicht werden ^[2].

1.1 Historie

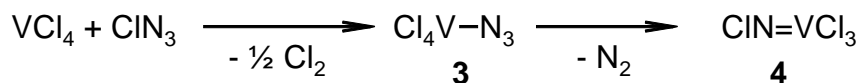
Lange Jahre blieb die Chemie des Vanadiums in seiner höchsten Oxidationsstufe auf Verbindungen mit Vanadium-Sauerstoff-Doppelbindungen beschränkt. Die Darstellung des ersten Imido-Vanadium(V)-Komplexes **1** (Wanngat, 1964) eröffnete eine intensive Suche nach weiteren Verbindungen mit kovalenten Vanadium-Stickstoff-Mehrfachbindungen ^[3].



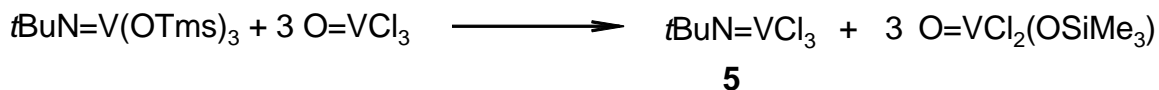
Slawisch synthetisierte nur ein Jahr später das Methylimidovanadium(V)trichlorid **2** ^[4], allerdings war aufgrund seiner thermischen Instabilität keine Folgechemie mit diesem Komplex möglich.



Zeitgleich berichtete *Dehnicke* über die Synthese und Eigenschaften des N-Chlorimidovanadium(V)trichlorid **4** ^[5]. Die schlechte synthetische Zugänglichkeit über das explosive Vanadiumchloridazid **3** war auch in diesem Fall hinderlich für umfangreiche Reaktivitätsstudien.



Erst 1981 gelang es *Preuss* mit der Synthese des *tert*-Butylimidovanadium(V)trichlorids **5** eine stabile Schlüsselverbindung der Imidovanadium(V)-Chemie darzustellen ^[6]. Aufgrund des problemlosen Zugangs durch eine Ligandenaustauschreaktion und der Stabilisierung des Komplexes **5** durch den sterisch anspruchsvollen *tert*-Butyl-Substituenten war es nun möglich, die reiche Folgechemie dieser Verbindungsklasse zu untersuchen.



Nur kurze Zeit später konnte die Darstellung des Komplexes **5** ebenfalls von *Preuss* noch vereinfacht werden ^[7].



5

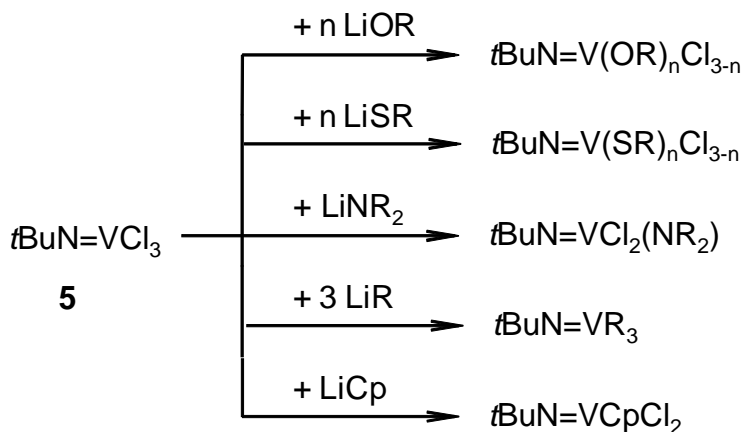
Im Zuge der systematischen Untersuchungen zu dieser Thematik, konnte die Palette der organischen Reste des Imido-Liganden um Silyl-, Aryl- und weitere Alkyl-Gruppen erweitert werden ^[8-20].

Durch die einfache Zugänglichkeit und die unterschiedlichen sterischen und elektronischen Eigenschaften dieser Komplexe waren die Grundlagen für intensive Reaktivitätsstudien geschaffen.

1.2 Reaktionen der Imidovanadium(V)-Komplexe

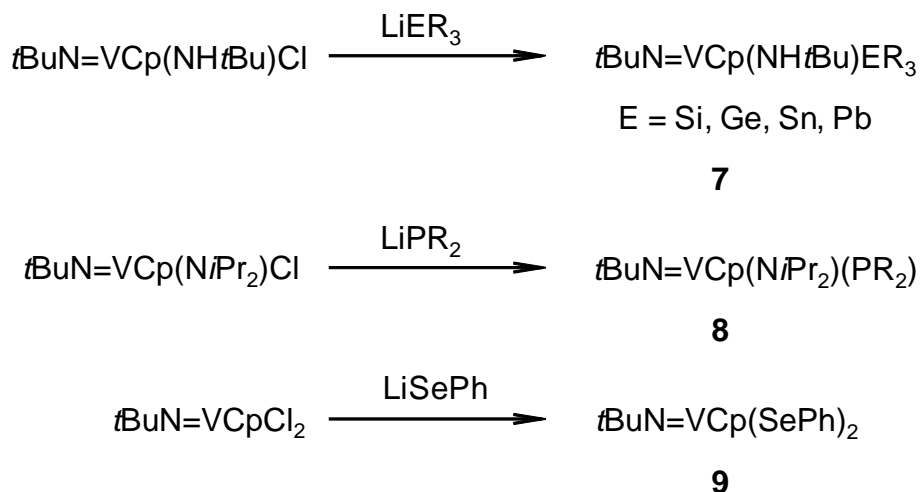
1.2.1 Substitutionsreaktionen unter Erhalt der Imidogruppe

Die dominierende Reaktion in der Chemie der Imidovanadium(V)-Komplexe stellt die Substitution dar. Der sukzessive Austausch der Chloro-Liganden in Verbindung **5** durch Nukleophile führte zu zahlreichen Metallkomplexen **6** mit Sauerstoff- ^[16], Stickstoff- ^[11, 21, 22], Schwefel- ^[23, 24], und Kohlenstoff-Vanadium-Bindungen ^[11, 25, 26].



6

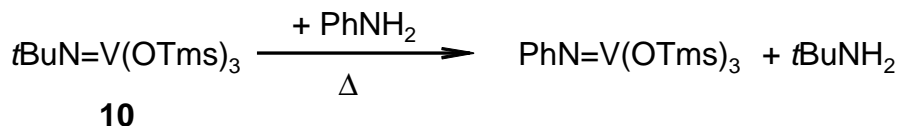
Durch Einführung von Amido- und η^5 -Cyclopentadienyl-Liganden, die sowohl als starke Elektronen-Donor-Liganden als auch durch ihre sterische Abschirmung die Redox-Stabilität des Metallzentrums erhöhen, ließen sich kovalente Bindungen zu allen Elementen der 14. Gruppe ^[27, 28] (**7**) sowie zu den Elementen Phosphor ^[29] (**8**) und Selen ^[30] (**9**) knüpfen.



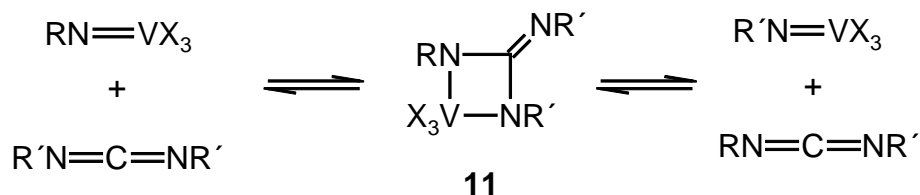
1.2.2 Substitutionsreaktionen der Imidogruppe

Aufgrund der hohen Stabilität der Vanadium-Stickstoff-Mehrfachbindung spielt die Substitution des Imidoliganden nur eine untergeordnete Rolle. Dies spiegelt sich in der geringen Anzahl bekannter Reaktionen dieses Typs wieder.

Preuss berichtete über die Transaminierung des Imidovanadium(V)-Komplexes **10** mit überschüssigem Anilin ^[6].



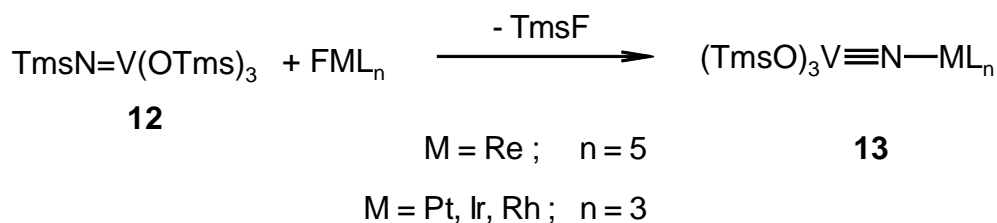
Bei seinen Untersuchungen zur Metathese von Carbodiimiden ^[31] entdeckte *Birdwhistell* einen Imidogruppentransfer und schlug als Zwischenstufe ein Diazavanadacyclobutan **11** vor ^[32].



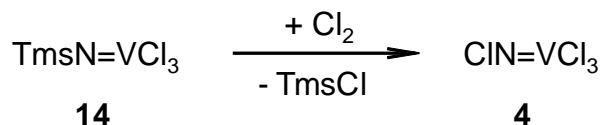
1.2.3 Substitutionsreaktionen an der Imidogruppe

Substitutionen der *tert*-Butyl-Gruppe des Imido-Liganden sind bisher nicht bekannt. Ein Grund hierfür ist die geringe Basizität des Imidostickstoffs. So lässt sich *t*BuNVCl₃ **5** ohne Angriff am Imidostickstoff im HCl-Strom sublimieren ^[33], während Bromwasserstoff das Vanadiumatom nukleophil angreift und unter stufenweiser Eliminierung von Chlorwasserstoff *t*BuNVBr₃ gebildet wird; die Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung bleibt auch hier erhalten ^[16]. Im Gegensatz hierzu lässt sich der Silyl-Rest eines Trimethylsilylimidovanadium(V)-Komplexes unter Trimethylhalogensilan-Abspaltung substituieren.

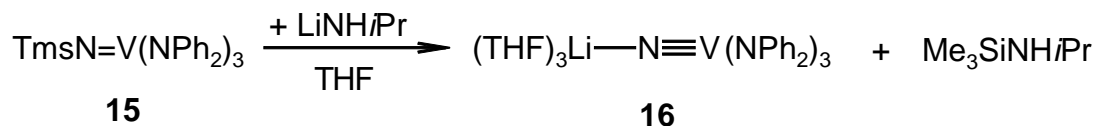
Doherty untersuchte das Reaktionsverhalten des TmsNV(OTms)₃ **12** gegenüber Metallhalogeniden. Die Kondensation dieser Reaktionspartner führt unter Verlust von Trimethylfluorsilan zu einem μ²-Nitrido-Komplex **13**. Die beiden Metallzentren sind über den Nitrido-Liganden verbunden ^[34–36].



Ebenfalls *Doherty* berichtete über die Transformation des Silylimido- in den Chlorimido-Liganden durch Reaktion des TmsNVCl_3 **14** mit überschüssigem Chlor. Durch Abspaltung eines Äquivalents ClSiMe_3 entsteht das bekannte N-Chlorimidovanadium(V)trichlorid **4** [5, 37, 38].

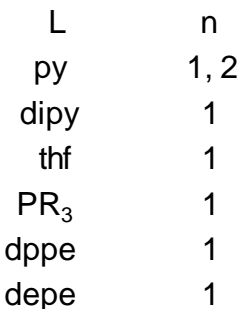


Gambarotta gelang durch Umsetzung der Silylimido-Verbindung **15** mit dem starken Nukleophil $\text{LiNH}i\text{Pr}$ die Synthese des Nitrido-Komplexes **16** [39]. Die stabile Verbindung **16** wurde zweifelsfrei durch NMR-spektroskopische sowie kristallographische Untersuchungen charakterisiert; die Bildung von $\text{Me}_3\text{SiNH}i\text{Pr}$ konnte *mittels* GC-MS nachgewiesen werden.

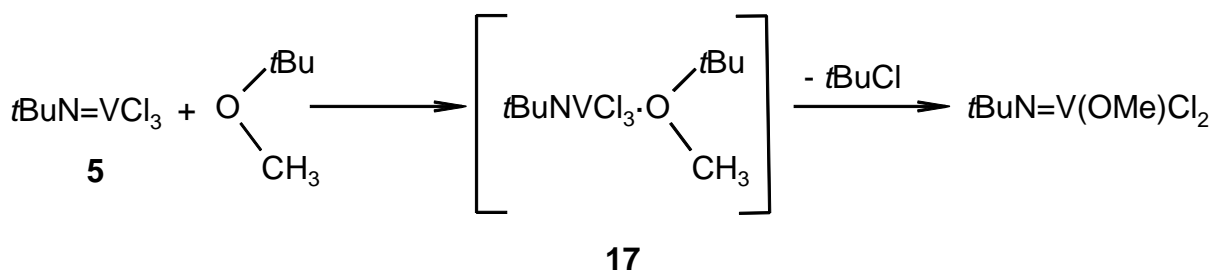


1.2.4 Additionsreaktionen unter Erhalt der Imidogruppe

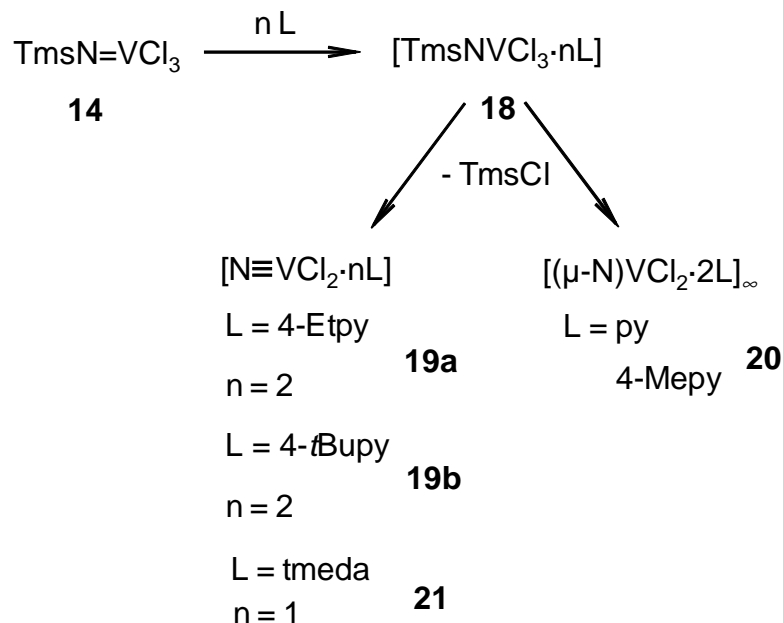
Organoimidovanadium(V)trichloride zeichnen sich durch ihren ausgeprägten Lewisäure-Charakter aus. Mit Sauerstoff- [11, 40], Schwefel- [40], Stickstoff- [5, 6, 41] und Phosphor-Basen [29, 42] werden stabile Additionsverbindungen mit der Koordinationszahl fünf und sechs gebildet.



Ether nehmen eine Sonderstellung unter den Lewis-Basen ein. Während Tetrahydrofuran mit *t*BuNVC1₃ **5** ein stabiles Addukt bildet (s.o.), lassen sich mit Diethyl- und Diisopropylether keine Komplexe isolieren. Bei der Umsetzung von Verbindung **5** mit *tert*-Butylmethylether wird eine irreversible Etherspaltung beobachtet, die über ein intermediäres Addukt **17** erfolgt ^[40]. Ein vergleichbares Reaktionsverhalten zeigen cyclische Ether^[43].

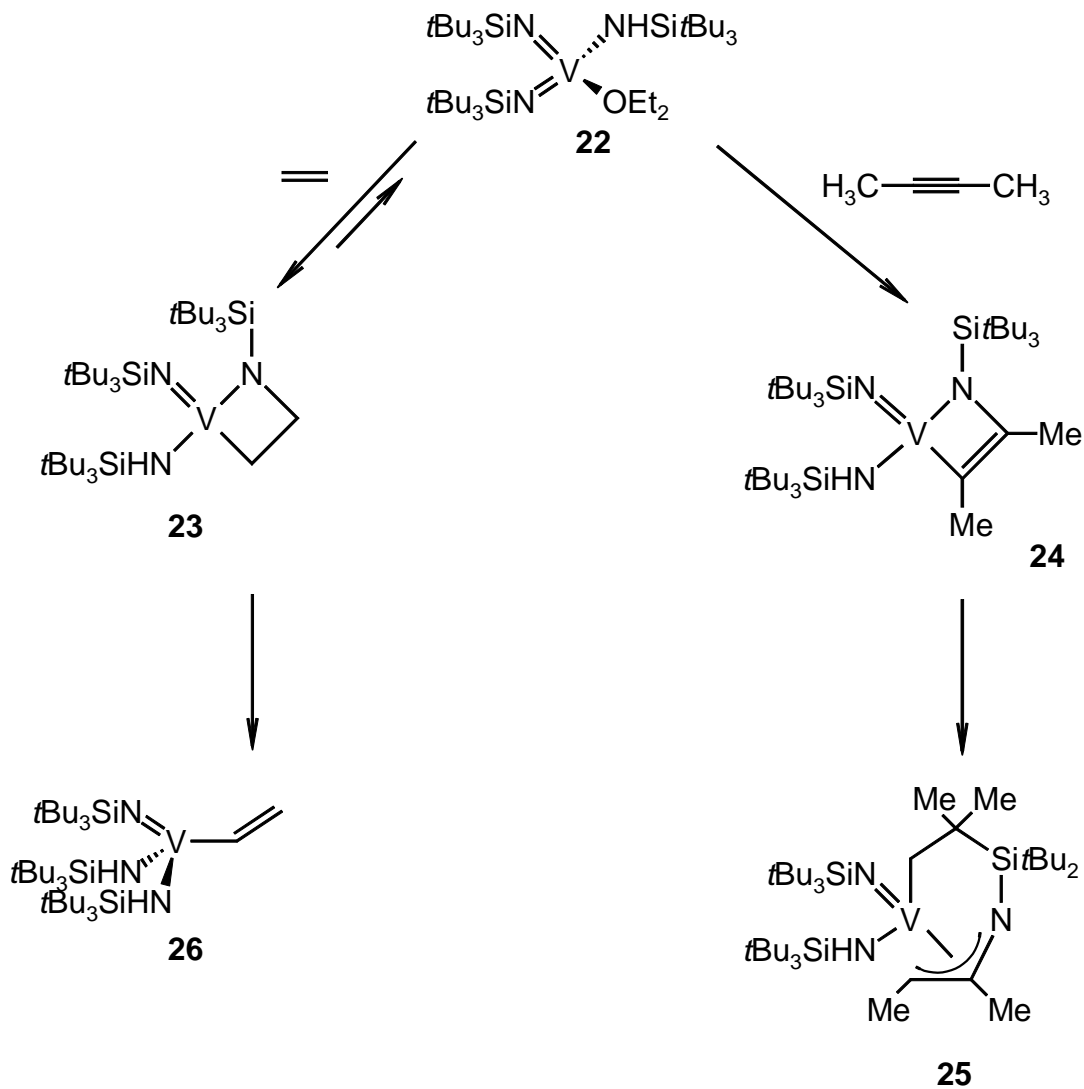


Additionsreaktionen des Trimethylsilylimidovanadium(V)trichlorids **14** mit stickstoffhaltigen Lewis-Basen führten nur zu instabilen Addukten **18**. Unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan werden entsprechende Nitrido-Komplexe **19**, **20** und **21** gebildet ^[18, 44]. Die Addukte werden als Intermediate diskutiert, können jedoch nicht nachgewiesen werden ^[45].

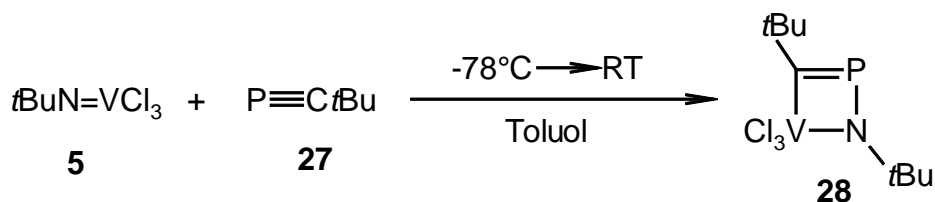


1.2.5 Additionsreaktionen unter Einbeziehung der Imidogruppe

Die Reaktivität der Metall-Stickstoff-Mehrfachbindung erlangt erst in den letzten Jahren großes Interesse. 1993 berichtete *Horton* erstmals über eine [2+2]-Cycloaddition eines Imido-Liganden mit Alkenen ^[46]. Der hochreaktive Bis(imido)-Komplex **22** reagiert mit Ethen und Dimethylethin zum 2-Azavanadacyclobutan **23** bzw. 2-Azavanadacyclobuten **24**. Diese Metallacyclen lassen sich bei tiefen Temperaturen isolieren, jedoch tritt bei Raumtemperatur eine irreversible Umlagerung in einen stabilen Allyl- **25** bzw. Ethenylkomplex **26** ein.



Preuss und *Regitz* entdeckten 1998 gemeinsam die Cyclooligomerisierung des Phosphaalkins **27** in der Koordinationssphäre des *tert*-Butylimidovanadium(V)trichlorids **5** ^[47]. Es konnte nachgewiesen werden, daß der primäre Reaktionsschritt zur Bildung des 1, 3, 5-Triphoshabenzols die [2+2]-Cycloaddition des Phosphaalkins **27** an die Stickstoff-Vanadium-Bindung ist ^[48]. Das gebildete Azaphosphavanadacyclobuten **28** läßt sich selektiv durch äquimolare Umsetzung der beiden Edukte darstellen und isolieren ^[49, 50].

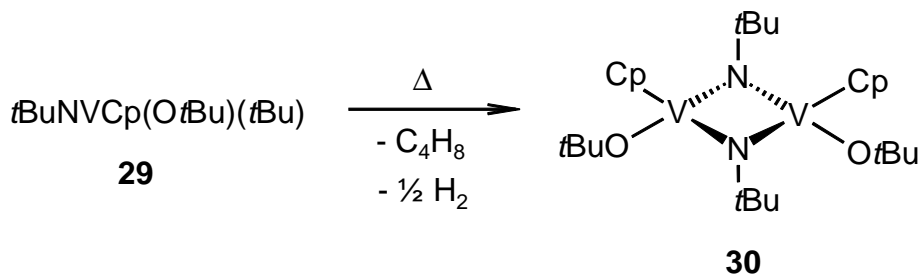


Durch Variation der Liganden des Vanadiumkomplexes ^[51] und der organischen Reste des Phosphaalkins ^[52-54] sind unterschiedlich substituierte Metallacyclen zugänglich, die sich in Reaktivität und Stabilität unterscheiden.

1.2.6 Reduktionsreaktionen

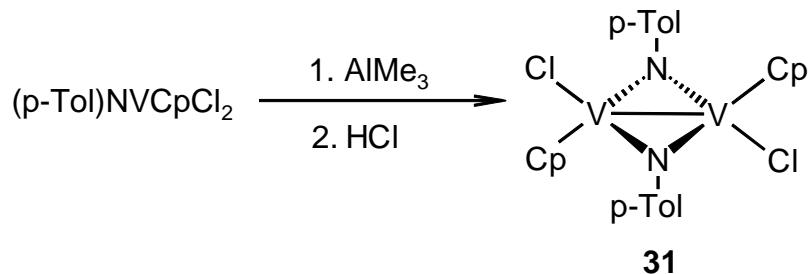
Reduktionen treten trotz des redoxstabilisierenden Imido-Liganden häufig als unerwünschte Folgereaktion bei der Synthese von Alkylvanadium(V)-Komplexen auf. In einigen Fällen wurde hierdurch der Einstieg in die Chemie der Imidovanadium(IV)-Chemie möglich.

Der erste zweikernige Vanadium(IV)-Komplex mit verbrückenden Imido-Liganden resultierte aus der Zersetzung des bei tiefen Temperaturen stabilen Vanadium(V)-Komplexes **29**. Unter β -Eliminierung von Isobuten und reduktiver Wasserstoffabspaltung bildet sich der diamagnetische Vanadium(IV)-Komplex **30** ^[55].



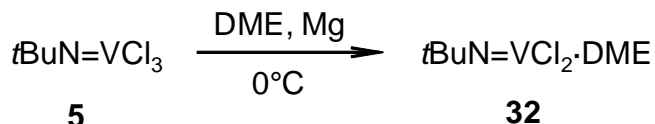
Teuben gelang es ebenfalls unter reduktiver Alkylierung einen zweikernigen, imidoverbrückten Vanadium(IV)-Komplex **31** zu synthetisieren. Aufgrund des geringen

Vanadium-Vanadium-Abstands wird in diesem Fall eine Einfachbindung zwischen beiden Vanadium-Atomen diskutiert ^[56].



Floriani ^[57, 58] und *Preuss* ^[55, 59] berichteten über weitere zweikernige, imido- bzw. chloro-verbrückte Vanadium(IV)-Komplexe, jedoch standen hauptsächlich spektroskopische und strukturelle Aspekte im Mittelpunkt des Interesses. Untersuchungen zum Reaktionsverhalten dieser Verbindungsklasse blieben weitestgehend aus.

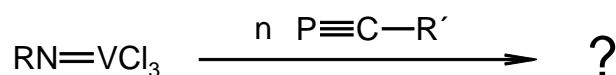
Erst die gezielte Reduktion des Imidovanadium(V)trichlorids **5** mit Magnesium in Anwesenheit der Lewis-Base 1,2-Dimethoxyethan (DME) führte zu einer für Reaktivitätsstudien geeigneten Schlüsselverbindung **32** ^[60].



Das 1,2-Dimethoxyethan-dichloro-*tert*-butylimidovanadium(IV) **32** muß rechtzeitig aus der Reaktionslösung entfernt werden, um eine weitere Reduktion zu verhindern ^[61]. Auf ähnlichem Weg kamen *Teuben* ^[20] und *Galindo* ^[62] dagegen zu Vanadium(III)-Verbindungen; Komplexe der Oxidationsstufe IV konnten weder isoliert noch als Intermediate nachgewiesen werden.

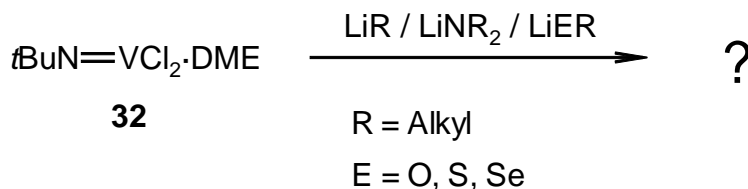
2 Problemstellung

Die Cyclooligomerisierung von Phosphaalkinen in der Koordinationssphäre des *tert*-Butylimidovanadium(V)trichlorids **5** stellt sowohl für die Anorganische als auch für die Organische Chemie eine interessante Reaktion dar. Um weitere Erkenntnisse zu erlangen, sollen in dieser Arbeit Studien zu diesem Thema durchgeführt werden. Im Mittelpunkt des Interesses steht hierbei insbesondere die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs und des Produktbilds vom organischen Rest der Imidofunktion.



Neben bereits bekannten Vanadium-Verbindungen sollen auch neue Komplexe mit den Phosphaalkinen umgesetzt werden. Deren Synthese und Charakterisierung stellen eine wichtige Vorarbeit für die oben erwähnten Untersuchungen dar.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit ist das Studium des Reaktionsverhaltens der Imidovanadium(IV)-Verbindung **32**. Das Hauptaugenmerk liegt hierbei auf der Umsetzung von Nukleophilen der 14., 15. und 16. Gruppe. Das Disproportionierungsverhalten bei diesen Substitutionen soll untersucht, neue Komplexe isoliert und charakterisiert werden.



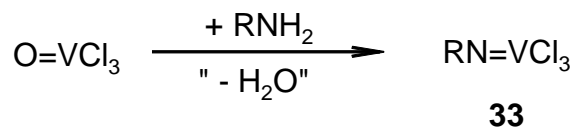
3 Eigene Ergebnisse

3.1 Synthese und Charakterisierung neuer Imidovanadium(V)-Verbindungen

3.1.1 Alkylimidovanadium(V)trichloride

3.1.1.1 Darstellung und Eigenschaften

Basierend auf der Methode von Preuss^[7] werden verschiedene primäre Amine mit überschüssigem OVCl_3 bei -78°C in Petrolether zur Reaktion gebracht. Nach weiterem Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung filtriert und die Trichloride **33a-c** durch Entfernen des Lösungsmittels und restlichem OVCl_3 im Vakuum als Rohprodukte gewonnen.



33	a	b	c	d
R	neop	<i>n</i> Pr	cyclohex	CPh ₃

Die grünen, hydrolyseempfindlichen Imidoverbindungen **33a-c** werden als Feststoffe erhalten und zur weiteren Reinigung im Hochvakuum sublimiert. Sie sind in *n*-Pentan, *n*-Hexan, Benzol, Toluol und Diethylether löslich und bei Raumtemperatur in

Argonatmosphäre sowohl in Lösung als auch in festem Zustand stabil und unbegrenzt haltbar.

Eine Ausnahme stellt der Imidovanadium(V)-Komplex **33d** dar. Die Darstellung erfolgt analog zu den Komplexen **33a-c**, jedoch muß die Aufarbeitung aufgrund anderer Löslichkeitsverhältnisse variiert werden. Bemerkenswert sind die Eigenschaften des Triphenylmethyylimidovanadium(V)trichlorids **33d**. Als Feststoff ist **33d** beständig; im Gegensatz zu den übrigen bisher bekannten Alkylimidovanadium(V)-trichloriden erfolgt in toluolischer Lösung langsam Zersetzung unter Abspaltung von Triphenylchlorsilan und Bildung eines unlöslichen, gelben Niederschlags. Der rote Komplex **33d** ist nur in aromatischen Lösungsmitteln löslich; eine kryoskopische Molmassenbestimmung zeigt das Vorliegen monomerer Moleküle in benzolischer Lösung.

Aus den elementaranalytischen Daten geht eindeutig die allgemeine Zusammensetzung der Alkylimido-Verbindungen **33a-d** hervor. Die Massenspektrometrie liefert die für diese Substanzklasse üblichen Daten; der Molekülionenpeak ist jeweils der massenhöchste.

3.1.1.2 NMR-Spektroskopie

In Tabelle 1 sind die ^{51}V -NMR-Spektren dieser Komplexe registriert. Die Abschirmung der ^{51}V -Kerne wird durch elektronische und sterische Effekte der Imido-Liganden beeinflusst; für **33a-d** werden chemische Verschiebungen $\delta(^{51}\text{V})$ in einem engen Bereich zwischen +37 und +51 ppm detektiert, die damit im üblichen Bereich für Alkylimidovanadium(V)-trichloriden liegen. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen liefern ebenfalls erwartete Daten und können dem experimentellen Teil entnommen werden.

Tabelle 1: ^{51}V -NMR-Spektren (C_6D_6 ; RT)

Verbindung	δ [ppm]	$\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]
neopNVCl ₃ 33a	+51	500
<i>n</i> PrNVCl ₃ 33b	+37	350
cyclohexNVCl ₃ 33c	+39	800
Ph ₃ CNVCl ₃ 33d	+48	730
zum Vergleich:		
<i>t</i> BuNVCl ₃ 5 ^[7]	+9	480
Me ₃ SiNVCl ₃ 14 ^[9]	+15	240
<i>t</i> Bu ₃ SiNVCl ₃ ^[13]	+50	370

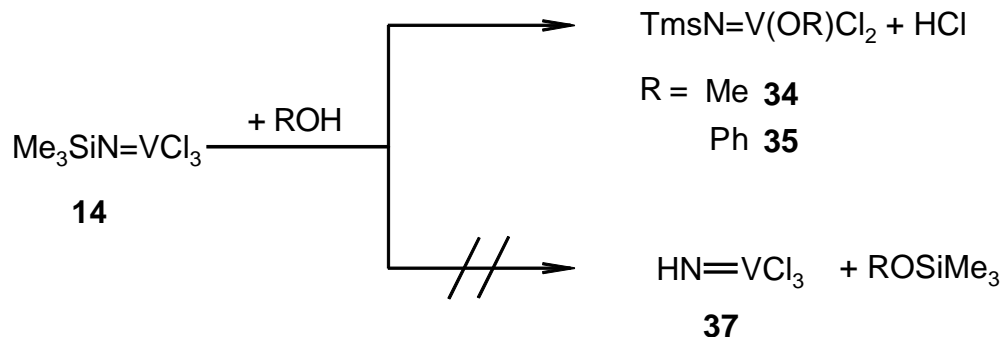
3.1.2 Reaktionen des Trimethylsilylimidovanadium(V)trichlorid **14**

Bisherige Untersuchungen haben gezeigt, daß Halogenidionen (F^- , Cl^-) die Silicium-Stickstoff-Bindung in TmsNVCl₃ **14** unter Bildung des Nitrido-Komplexes $[\text{NVCl}_3]^-$ spalten ^[63, 64]. Dieses Reaktionsverhalten könnte den Zugang zu der bisher unbekannten Verbindung Imidovanadium(V)trichlorid HNVCl₃ ermöglichen. Bei der Umsetzung von Komplex **14** mit Nukleophilen muß jedoch beachtet werden, daß mit dem positiv polarisierten Vanadium- bzw. Silicium-Atom zwei Zentren in Konkurrenz um einen nukleophilen Angriff stehen.

3.1.2.1 Reaktivität gegenüber Methanol und Phenol

Umsetzungen des Trichlorids **14** in toluolischer Lösung mit Methanol und Phenol im Molverhältnis 1:1 liefern die Vanadium-Komplexe **34** und **35**. Der nukleophile Angriff erfolgt am Vanadiumatom unter Eliminierung von Chlorwasserstoff, während die

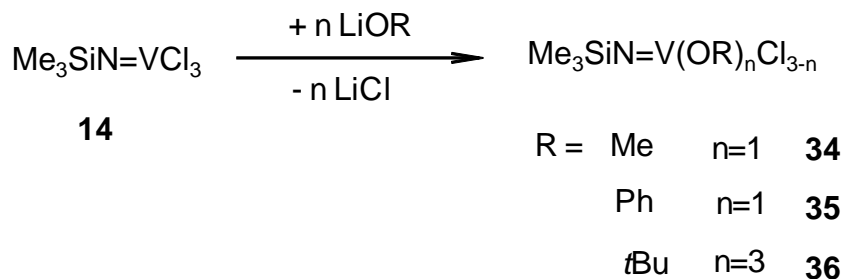
Silicium-Stickstoff-Bindung erhalten bleibt. Eine Weiterreaktion der Produkte **34** und **35** mit dem äquimolar gebildeten Chlorwasserstoff wird nicht beobachtet.



Das TmsNVCl_3 **14** wird in Toluol vorgelegt und bei Raumtemperatur mit Methanol bzw. einer toluolischen Lösung von Phenol versetzt. Nach mehrstündigem Rühren können nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus Toluol bei -78°C die Trimethylsilylimidovanadium(V)-Komplexe **34** und **35** als gelber bzw. rotbrauner Feststoff isoliert werden. **34** und **35** sind hydrolyseempfindlich und zeichnen sich durch ihre gute Löslichkeit in aromatischen sowie unpolaren Lösungsmitteln aus. Elementaranalytische, massenspektrometrische, ^1H - und ^{51}V -NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigen das Vorliegen der Komplexe (^{51}V -NMR-Daten siehe Tabelle 2 in Kapitel 3.1.2.2).

3.1.2.2 Reaktivität gegenüber Lithiumalkoxiden und Lithiumphenolat

Die Umsetzung des Trichlorids **14** mit LiOR resultiert ebenfalls und erwartungsgemäß in der Bildung der Verbindungen **34** und **35**. Auf diesem Weg ist auch der Trisalkoxo-Komplex **36** darstellbar, der als grünes Öl erhalten wird und zu **34** und **35** analoge analytische Daten liefert.



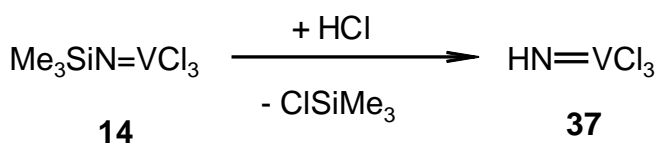
Die Reaktionen erfolgen in Toluol bei -78°C und sind nach wenigen Minuten abgeschlossen. Zur Isolierung von Verbindung **36** wird das gebildete Lithiumchlorid durch Zentrifugieren abgetrennt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Tris(*tert*-butoxo) trimethylsilylimidovanadium(V) **36** ist hydrolyseempfindlich und in Toluol, Benzol und Pentan sehr gut löslich. Im Gegensatz zum analogen TmsNV(OSiMe₃)₃ [68, 69] ist es unter Schutzgas mehrere Wochen beständig. Analytische und spektroskopische Untersuchungen liefern erwartete Daten.

Tabelle 2: ⁵¹V-NMR-Spektren (C₆D₆; RT)

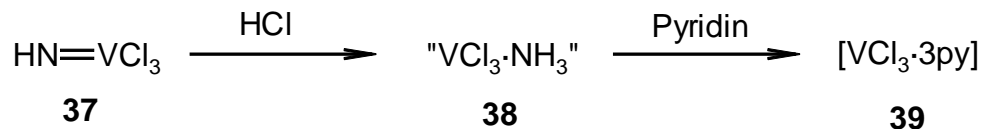
Verbindung	δ [ppm]	Δν _{1/2} [Hz]
Me ₃ SiNV(OMe)Cl ₂ 34	-281	110
Me ₃ SiNV(OPh)Cl ₂ 35	-170	160
Me ₃ SiNV(O <i>t</i> Bu) ₃ 36	-696	150
zum Vergleich:		
Me ₃ SiNVCl ₃ 14 [9]	+15	240

3.1.2.3 Reaktivität gegenüber Chlorwasserstoff

Während die Acidität von Methanol und Phenol nicht ausreicht, um die protonenempfindliche Silicium-Stickstoff-Bindung zu spalten, erfolgt der nukleophile Angriff bei der Umsetzung von Me₃SiNVCl₃ **14** mit Chlorwasserstoff am Siliciumatom. Unter Eliminierung von Trimethylchlorsilan wird die Si-N-Bindung gespalten und das Imidovanadium(V)-trichlorid **37** gebildet.

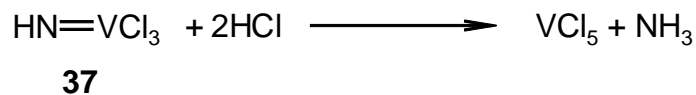


Bei der äquimolaren Umsetzung des Komplexes **14** mit Chlorwasserstoff in toluolischer Lösung entsteht in der Reaktionslösung ein unlöslicher, gelber Niederschlag. Die ^{51}V -NMR-Reaktionskontrolle liefert die Signale von **14** und **37**, was zugleich zeigt, daß bereits vor dem vollständigen Ablauf der Reaktion die Zersetzung des Imidovanadium(V)-trichlorids **37** durch Chlorwasserstoff einsetzt.



Die Reaktion von **14** mit überschüssigem Chlorwasserstoff führt über die Zwischenstufe **37**, die in reiner Form nur mit geringer Ausbeute (2 – 3%) abgetrennt werden kann, zu einer Vanadium-Verbindung **38** von unbekannter Konstitution. In der Reaktionslösung werden ^1H - bzw. ^{51}V -NMR-spektroskopisch lediglich Trimethylchlorsilan sowie Komplex **37** nachgewiesen.

Verbindung **38** ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich und wird durch Refluxieren in Pyridin in den Vanadium(III)-Komplex **39** ^[65, 74] umgewandelt. Die reduktive Zersetzung von **37** durch Chlorwasserstoff erfolgt unter Protonierung des Imido-Liganden zum Ammoniak, das qualitativ in **38** identifiziert wird ^[66]. Hinweise auf Bildung des bis heute unbekannten Vanadiumpentachlorids **40** ^[67] gemäß



sind nicht gegeben.

Die Reaktivität des Imidovanadium(V)trichlorids **37** gegenüber Chlorwasserstoff ist durch die Basizität des Imidostickstoff bedingt. Im Gegensatz hierzu besitzt der Stickstoff in *t*BuNVCl₃ **5** keine basischen Eigenschaften; infolgedessen wird in benzolischer Lösung keine Reaktion mit Chlorwasserstoff beobachtet [33]. Bromwasserstoff greift das Vanadiumatom unter stufenweiser Eliminierung von Chlorwasserstoff und Bildung von *t*BuNVBr₃ an [16]. Zur Erklärung dieser Beobachtung werden der starke +I-Effekt der *tert*-Butyl-Gruppe und die hohe Bindungsordnung der V-N(Imido)-Bindung herangezogen [6, 64].

Imidovanadium(V)trichlorid **37** ist eine rote, extrem hydrolyseempfindliche Flüssigkeit, leichtlöslich in Pentan, Ether, Benzol, Toluol. Die Verbindung zersetzt sich beim Erhitzen unter Abspaltung von Chlorwasserstoff. Im Massenspektrum (20°C) entspricht der höchste *m/z*-Wert dem Peak $M^+ - 1$ und zeigt ein charakteristisches Isotopenmuster.

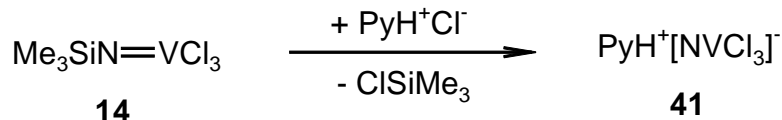
Das NH-Proton wird im ¹H-NMR-Spektrum (C₇D₈, 193 – 370 K) infolge der Kopplung mit den Quadrupolkernen ¹⁴N und ⁵¹V nicht beobachtet. Bei der bisher einzigen bekannten Imidovanadium(V)-Verbindung HN₃V[N₃N⁻] [70] konnte das Imidoproton ¹H-NMR-spektroskopisch ebenfalls nicht gefunden werden.

Das ⁵¹V-NMR-Signal von Komplex **37** ($\delta = + 4$ ppm; RT; C₆D₆) unterscheidet sich kaum vom Signal des isoelektronischen Oxovanadium(V)-trichlorids ($\delta = 0$ ppm; RT; C₆D₆). Extended-Hückel-MO-Rechnungen von Maatta [11] haben ergeben, daß die Energiedifferenzen HOMO-LUMO von OVCl₃ und HN₃VCl₃, das als Modellverbindung berechnet wurde, nahezu übereinstimmen und folglich nach der Theorie [73] zu ähnlichen Werten der chemischen Verschiebung $\delta(^{51}\text{V})$ führen sollten. Mit der Synthese der Imidoverbindung **37** konnte dies bestätigt werden.

Im IR-Lösungsspektrum (C₇H₈) findet man eine breite Bande bei 3448 cm⁻¹, die der Valenzschwingung $\nu(\text{NH})$ zugeordnet werden kann. $\nu(\text{VN})$ erscheint als starke Bande bei 1255 cm⁻¹ und ist gegenüber *t*BuNVCl₃ um 40 cm⁻¹ kurzweilig verschoben, was mit den theoretischen Berechnungen von Cundari [71] in Einklang steht.

3.1.2.4 Reaktivität gegenüber Pyridiniumhydrochlorid

Bei der Umsetzung von TmsNVCl_3 **14** mit Pyridiniumhydrochlorid wird eine Trimethylchlorsilan-Abspaltung beobachtet. Der daraus resultierende Nitrido-Komplex **41** ist auf diesem Wege in hoher Ausbeute als Pyridiniumsalz darstellbar.



Analog der Methode von Dehnicke^[63] wird das TmsNVCl_3 **14** in Toluol gelöst und bei Raumtemperatur portionsweise das Pyridiniumchlorid als Feststoff zugesetzt. Nach mehrstündigem Rühren wird das entstandene Pyridinium-nitrido-trichlorvanadat(V) **41** abgefrittet, mit Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. In der Reaktionslösung werden ^1H -NMR-spektroskopisch nur Trimethylchlorsilan und ^{51}V -NMR-spektroskopisch Komplex **14** nachgewiesen, der zur Vereinfachung der Isolation des Produkts im Überschuß eingesetzt wurde.

Das erhaltene orangene Pulver ist hydrolyseempfindlich und pyridinlöslich. In allen anderen gängigen organischen Lösungsmitteln ist **41** unlöslich. Die elementaranalytischen Daten bestätigen die Zusammensetzung des Komplexes.

Analog zu $\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3[\text{NVCl}_3]$ ^[63] findet man im IR-Spektrum (Nujol-Film) für das $[\text{NVCl}_3]^-$ -Anion eine starke Absorption bei 1033 cm^{-1} , die nach allen Erfahrungen einer V-N-Dreifachbindung entspricht^[72].

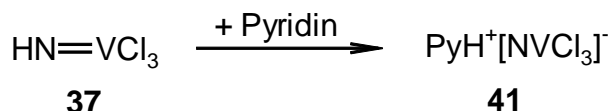
Erstmals konnte in Pyridin ein Nitridovanadat(V) auch ^{51}V -NMR-spektroskopisch untersucht werden. Der Vanadium-Kern tritt bei $\delta(^{51}\text{V}) = -35\text{ ppm}$ in Resonanz. Die Deprotonierung von HNVCl_3 **37** zu $[\text{NVCl}_3]^-$ **41** verursacht also erwartungsgemäß eine Hochfeldverschiebung der ^{51}V -Resonanz.

3.1.3 Derivatisierung des Imidovanadium(V)trichlorids **37**

3.1.3.1 Pyridinium-nitrido-trichlorovanadat(V)

Zur Untersuchung der Reaktivität des Imidovanadium(V)trichlorids **37** gegenüber einer Base wird die Verbindung in Pyridin gelöst und ^{51}V -NMR-spektroskopisch vermessen.

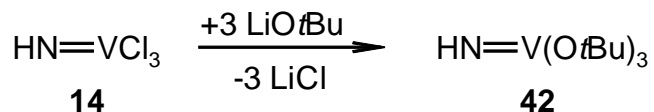
Es wird eine Deprotonierung des Imido-Liganden unter Bildung des Komplexes **41** beobachtet, womit zugleich chemisch die Existenz des Imido-Wasserstoffatoms in **37** bewiesen wird.



Die Identifikation dieses Nitridokomplexes erfolgte durch den Vergleich der NMR-Daten einer authentischen Probe (siehe Kapitel 3.1.2.4).

3.1.3.2 Tris(*tert*-butoxo)imidovanadium(V)-trichlorid

Die Substitution der Chloro-Liganden in **14** gelingt durch Umsetzung mit drei Äquivalenten Lithium-*tert*-butoxid. Die Reaktion wird bei -78° in Toluol gestartet. Nach Auftauen auf Raumtemperatur, mehrstündigem Rühren und Abtrennung des unlöslichen Lithiumchlorids wird Tris(*tert*-butoxo)imidovanadium(V)trichlorid **42** durch Entfernen des Lösungsmittels als hellgelber, extrem hydrolyseempfindlicher Feststoff erhalten. **42** ist leichtlöslich in Pentan und Toluol.

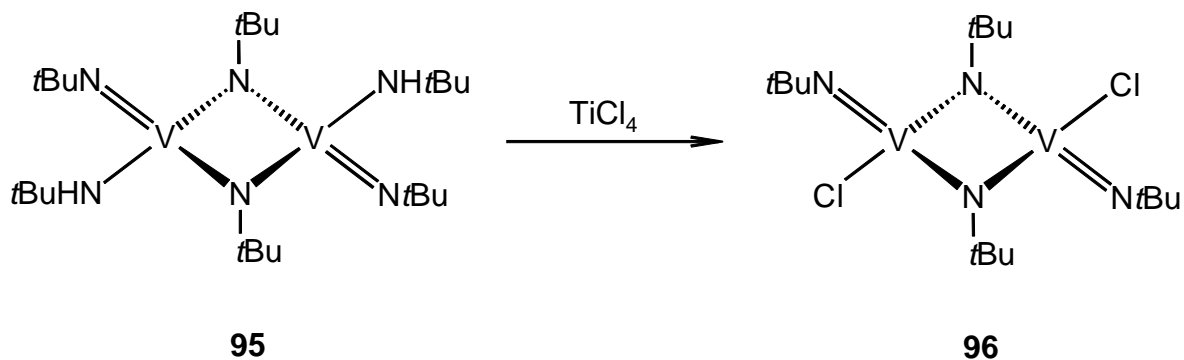


Die ^{51}V -NMR-Signale von $\text{HNV}(\text{OtBu})_3$ **42** und $\text{O}=\text{V}(\text{OtBu})_3$ unterscheiden sich erwartungsgemäß (siehe Kapitel 3.1.2.3) nur geringfügig in der Signallage. Während **42** bei $\delta(^{51}\text{V}) = -693$ ppm in Resonanz tritt, erscheint das Oxo-Analogon bei $\delta = -677$ ppm^[61b]. Die ^1H -NMR-Daten können dem experimentellen Teil entnommen werden; das Imido-Proton wurde wie bei **14** nicht detektiert.

3.1.4 Dichloro-bis(*tert*-butylimido)-bis(μ -*tert*-butylimido)divanadium(V)

Wilkinson synthetisierte ausgehend vom *tert*-Butylimidovanadium(V)trichlorid **5** durch Umsetzung mit drei Äquivalenten $\text{LiNH}t\text{Bu}$ das dimere, imidoverbrückte Bis[(*tert*-butylamido)(*tert*-butylimido)(μ -*tert*-butylimido)vanadium(V)] **95**^[123]. Hierauf basierend soll versucht werden, eine Chloro-bis(imido)vanadium(V)-Verbindung darzustellen.

Setzt man den Bis(imido)-Komplex **95** mit Titan-tetrachlorid um, so lässt sich nach Umkristallisation aus Pentan das Bis[chloro-(*tert*-butylimido)(μ -*tert*-butylimido)vanadium(V)] **96** isolieren.



Die Zusammensetzung des roten Feststoffs wird eindeutig durch die elementaranalytischen Daten belegt. Im Massenspektrum entspricht der höchste m/z -Wert dem Peak des zweikernigen Komplexes. Daraus lässt sich in Analogie zum Edukt **95** auf einen zweikernigen Bis(imido)-Komplex schließen.

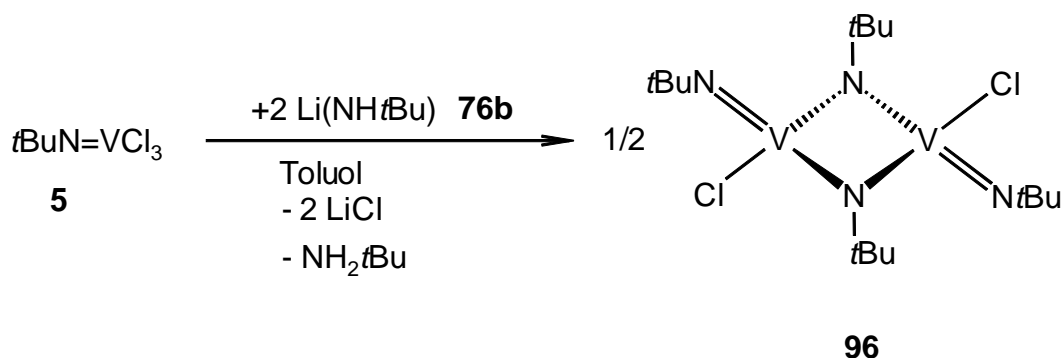
Die ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen, daß der vorliegende Komplex eine Imido-Verbrückung der beiden Vanadium-Atome aufweist. So wird für die beiden terminalen sowie die beiden μ -Imido-Gruppen je ein Singulett ($\delta = 1,7$ bzw. $1,4$ ppm) im Integrationsverhältnis 1:1 detektiert. Im ^{51}V -NMR-Spektrum wird ein Singulett bei $\delta = +15$ ppm beobachtet. Die Tieffeldverschiebung gegenüber dem Amido-substituierten Edukt **95** ($\delta = -139$ ppm) liegt damit im erwarteten Bereich^[21, 29].

Während **96** bei tiefen Temperaturen mehrere Wochen haltbar ist, läßt sich in toluolischer Lösung bereits nach wenigen Stunden Zersetzung beobachten. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Lösung zeigt die primäre Bildung einer diamagnetischen Vanadium-Verbindung, die bei $\delta = -168$ ppm in Resonanz tritt. Außerdem können im Verlauf weiterer Stunden zusätzliche Signale bei $\delta = +80, +65, -320$ und -340 ppm beobachtet werden.

Die Untersuchungen von *Horton* zeigten, daß aus der verstärkten Konkurrenz um die π -Akzeptororbitale des Vanadium-Atoms in Bis(imido)-Komplexen eine höhere Nukleophilie des Imidostickstoff-Atoms und eine stärkere Polarisierung von C-H-Bindungen resultiert^[124]. In diesem Zusammenhang gelang es, eine Vielzahl unterschiedlicher C-H-Bindungen an eine V=NR-Bindung zu addieren. In Anbetracht dieser Ergebnisse kann eine solche CH-Aktivierung des Lösungsmittels durch den Bis(imido)-Komplex **96** in Betracht gezogen werden. Das ^{51}V -Signal bei $\delta = -168$ ppm kann dem (*tert*-Butylamido)dichloro(*tert*-butylimido)vanadium(V)^[21] zugeordnet werden, daß aus einer solchen Reaktion mit dem Lösungsmittel entstehen könnte. Aufgrund des komplexen Produktgemisches lassen sich jedoch keine Komplexe isolieren und eindeutig charakterisieren.

NMR-spektroskopische Untersuchungen der Umsetzung zweier Äquivalente LiNHtBu mit $t\text{BuNVCl}_3$ **5** belegen die direkte Bildung des Bis(imido)-Komplexes **96**. Die ^1H - und ^{51}V -NMR-Spektren zeigen identische Signale; ebenso wird eine Bildung weiterer Signale nach einigen Stunden beobachtet. Im Massenspektrum des direkt nach

beendeter Reaktion erhaltenen Rohprodukts entspricht der höchste m/z-Wert dem Peak des zweikernigen Komplexes. Nach der Substitution zweier Chloro-Liganden erfolgt demnach eine Amin-Eliminierung mit nachfolgender Dimerisierung.



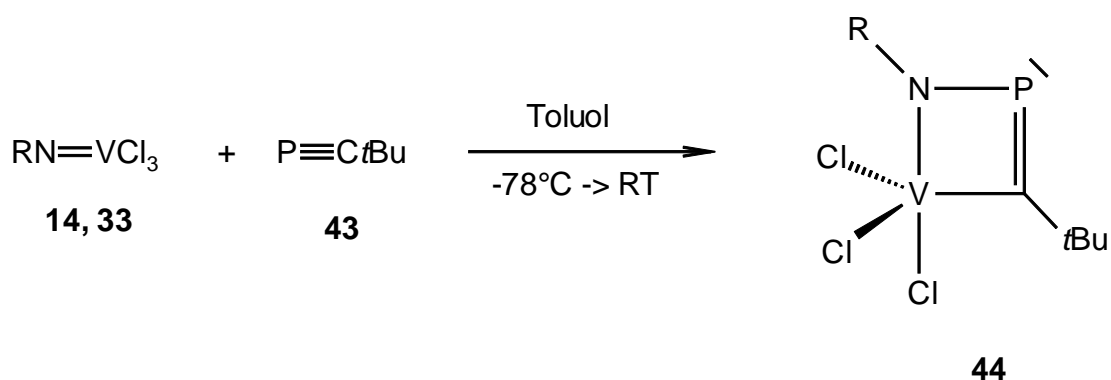
3.2 *tert*-Butylphosphaacetylen als Reaktionspartner von Imidovanadium(V)-Komplexen

Cyclooligomerisierungsreaktionen von Phosphaalkinen sind wichtige Bestandteile aktueller Entwicklungen im Bereich der niederkoordinierten Phosphorchemie ^[75-77]. In Anbetracht der kürzlich entdeckten Cyclooligomerisierungsreaktionen von Phosphaalkinen in der Koordinationssphäre von Imidovanadium(IV,V)-Komplexen ^[47-54] war es von Interesse, einige der im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Komplexe hinsichtlich ihres Reaktionspotentials gegenüber dieser reaktiven Verbindungsklasse zu untersuchen.

3.2.1 1,2,4-Azaphosphavanada(V)cyclobutene

3.2.1.1 Darstellung und Charakterisierung

Die äquimolare Umsetzung der Imidovanadium(V)trichloride **33 a-d** und **14** mit *tert*-Butylphosphaalkin **43** liefert unter formaler [2+2]-Cycloaddition der Phosphor-Kohlenstoff-Dreifachbindung an die Vanadium-Stickstoff-(d_{π} - p_{π})-Mehrfachbindung die 1,2,4-Azaphosphavanada(V)cyclobutene **44**^[50].



33	a	b	c	d	14
44	a	b	c	d	e
R	neop	<i>n</i> Pr	cyclohex	CPh ₃	SiMe ₃

Für die Darstellung der Metallacyklen **44** ist eine Reaktionsführung bei tiefen Temperaturen und die strikte Einhaltung der Stöchiometrie unabdingbar. Die Vanadium-Komplexe werden in Toluol vorgelegt und bei -78°C mit dem Phosphaalkin **43** versetzt. Während es sich bei **44 d,e** um stabile und isolierbare Produkte handelt, können **44 a-c** lediglich als intermediäre Zwischenstufen in der Reaktionslösung ⁵¹V- und ³¹P-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Der Bis(imido)-Komplex **95** reagiert auch bei mehrstündigem Refluxieren in Toluol nicht mit dem Phosphaalkin **43**.

Die Verbindungen **44 d,e** werden nach Auftauen der Reaktionslösung durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum als braunes Pulver bzw. Öl in quantitativen Ausbeuten erhalten. Sie sind weitere stabile Vertreter der erst kürzlich entdeckten 1,2,4-Azaphosphavanada(V)cyclobutene^[49-52].

Bereits die ⁵¹V-NMR-Daten der Intermediate bzw. der isolierten Verbindungen weisen auf ein Vorliegen dieser Metallacyclen hin. Die chemischen Verschiebungen von $\delta(^{51}\text{V}) = +380$ bis $+324$ ppm (Tabelle 3) liegen im typischen Bereich für Vanadium(V)-Verbindungen mit einer Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung^[78] und bereits identifizierter analoger Azaphosphavanada(V)cyclobutene^[50].

Auch die ³¹P-NMR-Daten lassen keinen Zweifel an der Konstitution der intermediär beobachteten und isolierten Verbindungen **44** aufkommen. Mit $\delta(^{31}\text{P}) = -62$ bis -69 ppm (Tabelle 3) werden auch hier übliche Resonanzen für die Ringphosphoratome detektiert. Diese liegen in einem für $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphorkerne außergewöhnlichen Hochfeldbereich, wie er bisher lediglich für Phosphaalkene mit inverser Elektronendichte gefunden wird^[79, 80]. Dennoch lässt sich die chemische Verschiebung mit der Konstitution von **44** in Einklang bringen, wenn man die Polarisierung der einzelnen Atome im Vierring berücksichtigt^[50].

Tabelle 4: ⁵¹V- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektren

Verbindung	$\delta(^{51}\text{V})$ [ppm] ^[b]	$\delta(^{31}\text{P})$ [ppm] ^[b]
44a ^[a]	344,8	-62,2
44b ^[a]	324,5	-66,3
44c ^[a]	320,4	-68,8
44d	380,3	-64,8
44e	363,3	-69,1

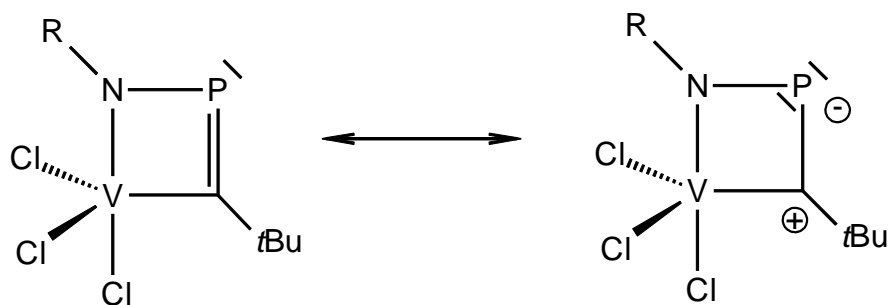
[a] instabiles Intermediat

[b] Singulett

In diesem Zusammenhang ist auch die Entschirmung des benachbarten Ringkohlenstoffatoms im exemplarisch untersuchten Komplex **44d** zu sehen, das bei $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 314,6$ ppm stark tieffeldverschoben in Resonanz tritt. Das Signal kann erst durch eine sehr hohe Akkumulationsrate gefunden werden, ist stark verbreitert und besitzt ein plateauförmiges Aussehen. Eine Aufspaltung durch die direkt benachbarten P- und V-Atome ist nicht zu erkennen. Sowohl die Signalform als auch die für die Detektion erforderlichen Bedingungen sind typische Phänomene, die bei Verbindungen mit einer Vanadium-Kohlenstoffbindung stets beobachtbar sind und auf die Quadrupolrelaxation des koppelnden ^{51}V -Kerns ($I = 7/2$) zurückgeführt werden können. Dieser Effekt muß ebenfalls für die fehlende Aufspaltung und Verbreiterung der Signale der quartären Kohlenstoffatome der *tert*-Butyl- [$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 52,7$ ppm] und Triphenylmethyl-Gruppe [$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 95,7$ ppm] verantwortlich gemacht werden. Im Fall der N-ständigen Triphenylmethyl-Gruppe ergänzen sich dabei die Quadrupoleffekte des ^{51}V - und des ^{14}N -Kerns ($I=1$). Die Methyl-Kohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppe treten bei $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 31,9$ ppm als Dublett in Resonanz. Die Kopplungskonstante von $J = 7,51$ Hz ist auf eine $^3J_{\text{PC}}$ -Kopplung mit dem Ringphosphoratom zurückzuführen^[82]. Für die Phenyl-Kohlenstoffatome werden Singulett zwischen $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 141,5$ und $149,9$ ppm registriert.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **44d** weist erwartungsgemäß ein Dublett bei $\delta(^1\text{H}) = 1,43$ ppm ($^4J_{\text{PH}} = 7,33$ Hz) für die *tert*-Butyl-Protonen auf. Die durch die heteronukleare Kopplung zum Phosphor bedingte Aufspaltung wird bei den Phenyl-Protonen ($\delta(^1\text{H}) = 7,5 - 6,9$ ppm) nicht beobachtet.

Sowohl die Lage als auch die Aufspaltungen der ^{51}V -, ^{31}P -, ^{13}C - und ^1H -NMR-Signale lassen sich zwanglos mit der Konstitution von **44** erklären, insbesondere wenn man eine Resonanzformel mit positivem Ringkohlenstoff und negativem Phosphor in Betracht zieht, die zugleich die Lage der Phosphorresonanz untermauert.



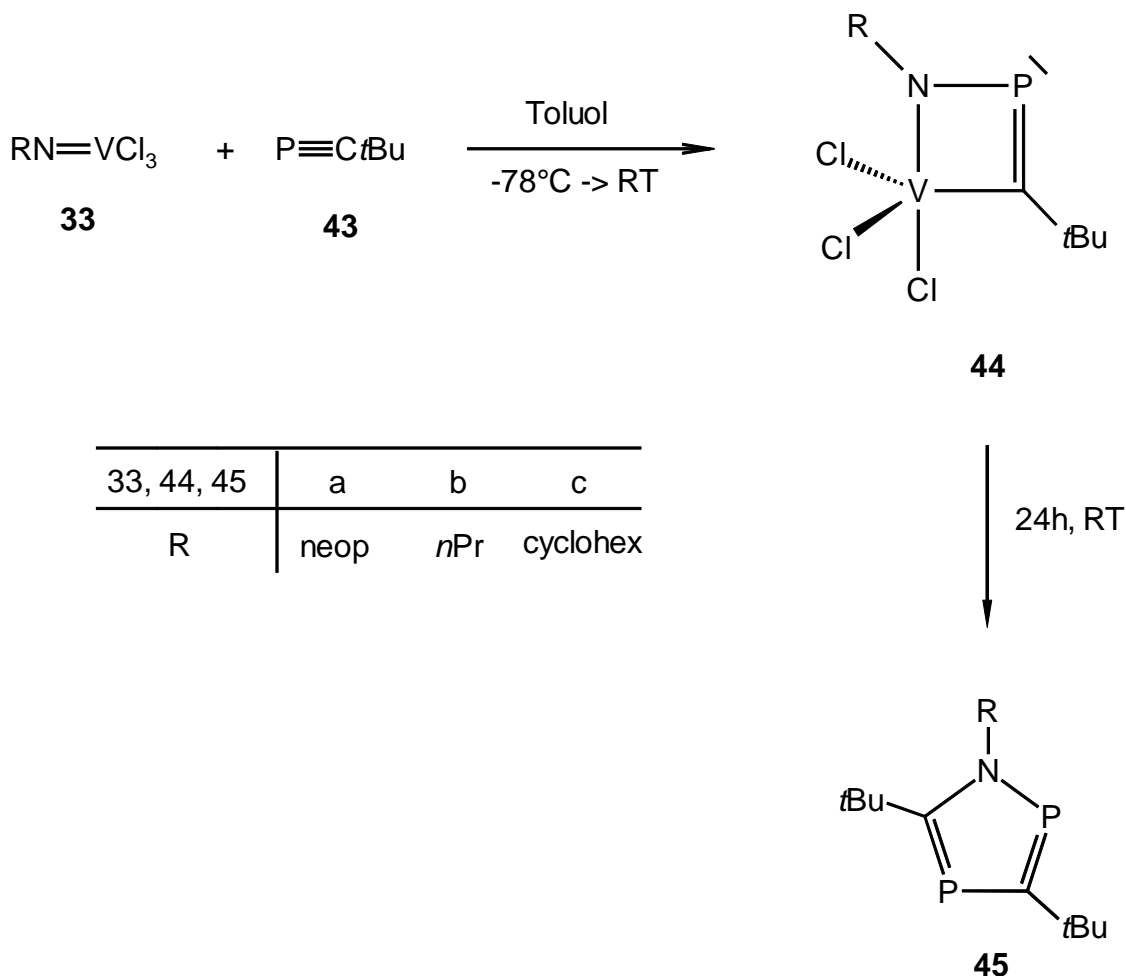
44

3.2.1.2 Stabilität

Eine Änderung des Alkylrestes R des Phosphaalkins $\text{RC}\equiv\text{P}$ besitzt nach bisherigen Erkenntnissen keine Auswirkung auf die Stabilität der gebildeten 1,2,4-Azaphosphavanada(V)-cyclobutene^[52]. Demgegenüber wird bei der Variation des Alkylrestes R der Imidovanadium(V)-Verbindung $\text{RN}=\text{VCl}_3$ eine eklatante Abhängigkeit beobachtet.

Während die Trichloride **14** und **33d** ($\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{CPh}_3$) mit dem Phosphaalkin **43** die stabilen und isolierbaren [2+2]-Cycloadditionsprodukte **44d-e** bilden, lassen sich die Metallacyclen **44a-c** mit primären bzw. sekundären Alkylresten am Ringstickstoff lediglich als intermediäre Zwischenstufe in der Reaktionslösung spektroskopisch nachweisen. Diese Beobachtung wurde durch parallel durchgeführte Untersuchungen von *Regitz* bestätigt^[83]. Offensichtlich erfolgt eine Stabilisierung des Vierring-Systems **44** durch sterisch anspruchsvolle Liganden. So konnten bisher neben den in dieser Arbeit beschriebenen Metallacyclen lediglich analoge Verbindungen mit 1-Adamantyl, *tert*-Butyl, 1,1-Dimethylpropyl und 1,1,3,3-Tetramethylbutyl-Resten am Ringstickstoff isoliert werden^[49, 83].

Die bereits erwähnten reaktiven Zwischenstufen **44a-c** wandeln sich innerhalb von 24 Stunden selektiv und quantitativ zu den 1*H*-1,2,4-Azadiphospholen **45** um. Die NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion gibt keinen Aufschluß über Intermediate, die zur Bildung der Heterocyclen **45** führen.



Es zeigt sich, daß nach Abschluß der Reaktion keine freie Imidovanadium(V)-Komponente **33** in der Reaktionslösung vorliegt. Somit kann eine einfache Übertragungsreaktion einer Phosphaalkineinheit zwischen zwei Metallacyklen **44** unter Freisetzung eines Äquivalents **33** und nachfolgender reduktiver Eliminierung von VCl_3 ausgeschlossen werden. Die NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion zeigt, daß zu keinem Zeitpunkt freies Phosphaalkin **43** oder Alkylimidovanadium(V)trichlorid **33** neben dem entsprechenden Vanada-Vierring **44** vorliegt. Aus diesem Grund muß die Bildung von **45** durch eine intermolekulare Reaktion zweier oder mehrerer Moleküle **44** erfolgen. Die mechanistische Bildung der 1*H*-1,2,4-Azadiphosphole **45** bleibt aufgrund fehlender Nachweise von Intermediaten ungeklärt.

Die 1*H*-1,2,4-Azadiphosphole **45** werden durch Fritten der Reaktionslösung, Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und anschließender Kugelrohrdestillation als farblose Feststoffe bzw. Öle erhalten. Die massenspektrometrischen Daten belegen zweifelsfrei die Zusammensetzung der Heterophosphole aus zwei Phosphaalkinen **43** und einem Imidoliganden der Vanadiumverbindungen **33a-c**. Aktuelle theoretische Studien zeigen, daß es sich bei den 1,2,4-Azadiphospholen um aromatische Heterocyclen handelt; strukturelle Untersuchungen bestätigen diese Ergebnisse^[84].

3.2.1.2.1 NMR-Spektroskopie der 1*H*-1,2,4-Azadiphosphole

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stehen im Einklang mit bisher gewonnenen Daten bereits bekannter 1*H*-1,2,4-Azadiphosphole^[84, 85]. Beispielhaft werden die Daten von **45a** diskutiert.

Der Habitus des ¹H-NMR-Spektrums mit jeweils zwei Signalen für die *tert*-Butyl-Gruppen ($\delta = 1,45$ und $1,64$ ppm) und der Neopentyl-Gruppe ($\delta = 0,96$ und $4,13$ ppm) belegt zweifelsfrei den unsymmetrischen Aufbau des Phosphols, jedoch erlaubt deren Aufspaltungsmuster durch die Kopplungen mit den Ring-P-Atomen keinen entscheidenden Rückschluß auf die Anordnung der beiden P-Kerne im Ring (2,4- oder 2,3-Stellung). Die gefundenen Kopplungskonstanten der beiden Dubletts der *tert*-Butyl-Gruppen ($^4J_{PH} = 1,71$ und $1,47$ Hz) und des Doppeldubletts der Methylenprotonen der Neopentyl-Gruppe ($^3J_{PH} = 14,4$ Hz; $^4J_{PH} = 0,74$ ppm) liegen im üblichen Rahmen^[81].

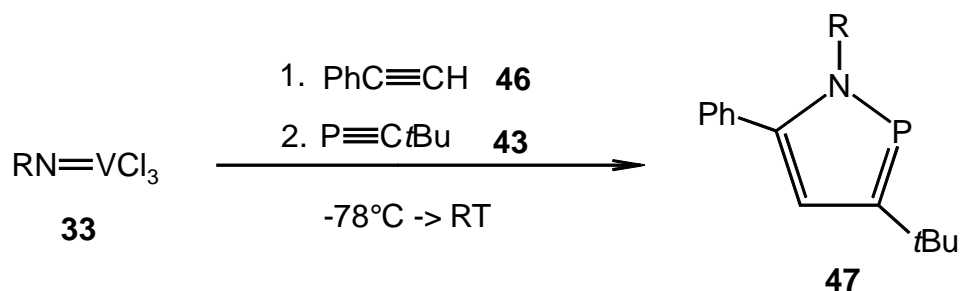
Das ³¹P-NMR-Spektrum weist ein charakteristisches AX-Spinsystem für die beiden Phosphorkerne P-2 und P-4 bei einem für Heterophosphole typisch tiefem Feld ($\delta = 258,8$ und $148,6$ ppm) auf^[86]. Aufgrund des Aufspaltungsmusters und der daraus resultierenden Kopplungskonstanten von $J = 26,16$ Hz ist eine 2,4-Anordnung beider Phosphoratome zwingend. Eine direkte Nachbarschaft kann ausgeschlossen werden^[87]. Das Dublett bei $\delta = 258,8$ ppm belegt das Vorliegen eines $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphoratoms und wird P-2 zugeordnet. P-4 tritt bei $\delta = 148,6$ ppm ebenfalls als Dublett in Resonanz.

Die Betrachtung des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums erweist sich ebenfalls als eindeutig konstitutionsbestimmend. Für die Ringkohlenstoffatome C-3 und C-5 werden durch die Kopplungen mit den zwei direkt benachbarten Atomen P-2 und P-4 zwei Doppeldoublets erhalten. C-3 tritt bei $\delta = 201,9$ ppm mit zwei annähernd gleich großen $^1J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstanten von 36,0 und 56,3 Hz in Resonanz. Für C-5 beobachtet man ebenfalls ein Doppeldoublett ($\delta = 195,64$ ppm), das neben einer kleinen Kopplung zu P-2 ($^2J_{\text{PC}} = 4,5$ Hz) eine $^1J_{\text{PC}}$ -Kopplung von 56,3 Hz zu P-4 zeigt. Die weiteren ^{13}C -NMR-Daten sind weniger aussagekräftig und können dem Experimentellen Teil entnommen werden.

3.2.1.3 Reaktivität gegenüber Phenylacetylen

Nachdem die instabilen 1,2,4-Azaphosphavanadacyclobutene **44a-c** intermolekular zu den Heterocyclen **45** abreagieren, stellt sich die Frage nach der Reaktivität der Metallacyclen gegenüber Acetylenen. Exemplarisch wurde hierfür das käuflich erhältliche Phenylacetylen **46** verwendet.

Bringt man die *insitu* erzeugten Vanada-Vierringe **44** mit Phenylacetylen **46** zur Reaktion, so wird eine quantitative Umsetzung zu den 1*H*-1,2-Azaphospholen **47** beobachtet.

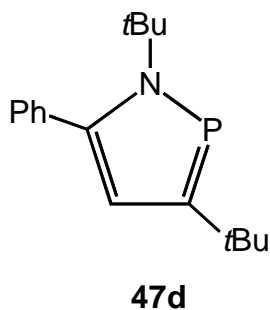


33, 47	a	b	c
R	neop	<i>n</i> Pr	cyclohex

Aufgrund der im vorigen Kapitel beschriebenen Instabilität werden die jeweiligen Vanadiumverbindungen **33** zusammen mit dem Alkin in Toluol vorgelegt. Danach wird bei -78°C das Phosphaalkin **43** zugefügt und die Reaktionslösung aufgetaut. Wenn erst nach der Bildung des Metallacyclus das Alkin zugefügt wird, beobachtet man als Konkurrenz-Reaktion die Bildung des Azadiphosphols **45**. Nach 12-stündigem Rühren bei Raumtemperatur werden alle unlöslichen und flüchtigen Bestandteile entfernt. Durch anschließende Kugelrohrdestillation werden die 1*H*-1,2-Azaphosphole **47** als farblose Feststoffe in bis zu 67%iger Ausbeute erhalten.

Mit Hilfe dieser Synthesestrategie konnte in parallel durchgeführten Arbeiten durch Variation der Substituenten R am Phosphaalkin, am Acetylen und an der Imido-Gruppe der Vanadiumverbindung eine große Palette an 1,2-Azaphospholen **47** dargestellt werden^[54]. Die bisherigen Zugangswege zu dieser Heterocyclenklasse sind wenig vorteilhaft, da entweder nur reaktionsträge 1,2-Azaphosphol-5-carbonitrile^[88] oder äußerst geringe Ausbeuten^[89] erhalten wurden.

Die Zusammensetzung der Heterophosphole **47a-c** wird durch elementaranalytische und massenspektrometrische Untersuchungen zweifelsfrei belegt. Die Aufklärung der Konstitution der Azaphosphole **47a-c** gelingt durch NMR-spektroskopische Untersuchungen, die im nachfolgend exemplarisch an Verbindung **47a** betrachtet werden. Die Konstitution der Heterocyclen **47a-c** kann darüber hinaus auch durch einen Vergleich mit dem von *Tabellion* synthetisierten 1,3-Di-*tert*-butyl-5-phenyl-1*H*-1,2-azaphosphol **47d** abgeleitet werden, dessen Struktur durch eine Kristallstrukturanalyse abgesichert ist^[49].



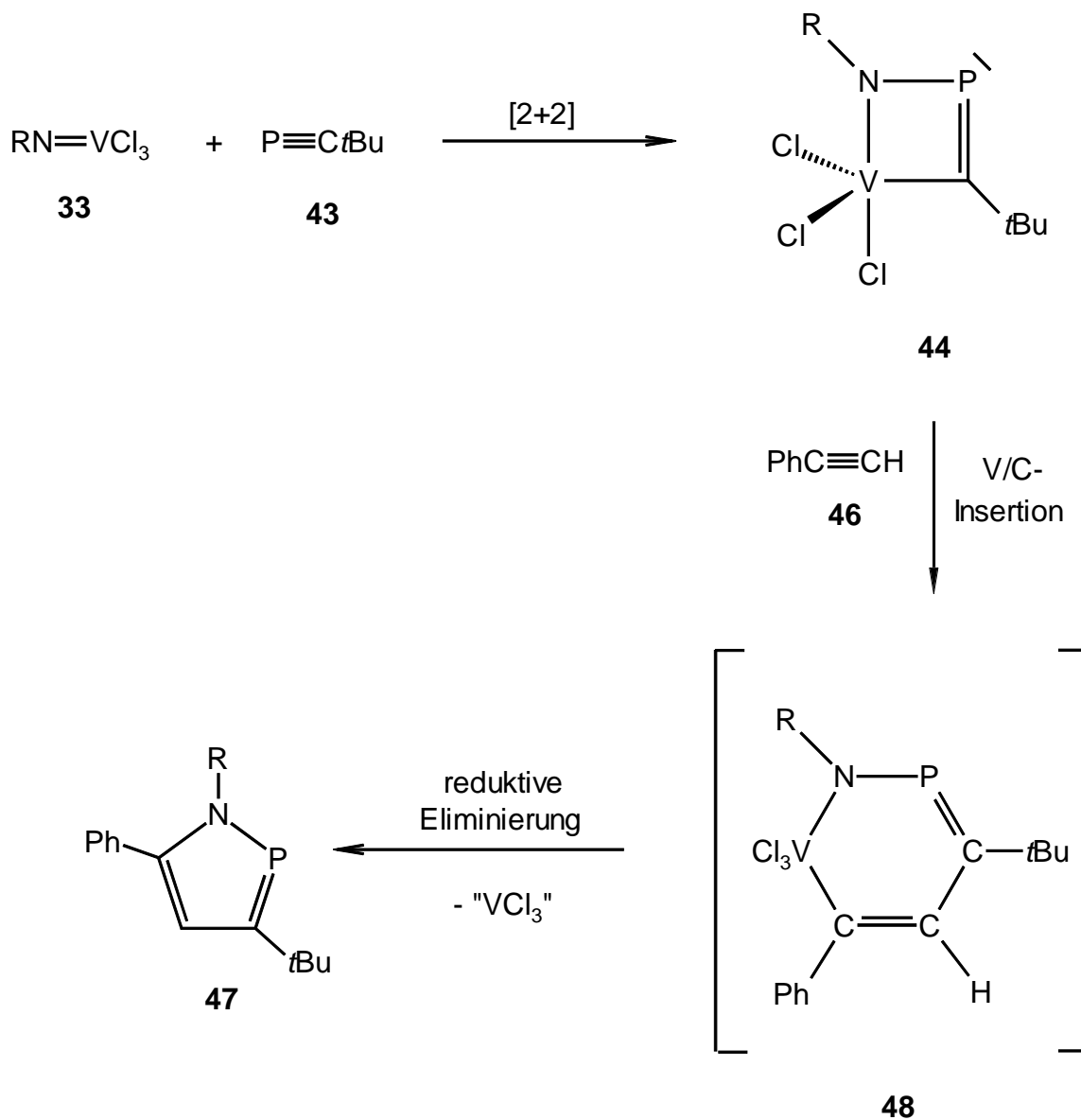
3.2.1.3.1 NMR-Spektroskopie der 1*H*-1,2-Azaphosphole

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **47a** gibt sich das $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphoratom bei einer für 1,2-Azaphosphole charakteristischen chemischen Verschiebung von $\delta = 193,1$ ppm in Form eines Singulett zu erkennen^[88, 89, 53].

Das ^1H -NMR-Spektrum belegt die Konstitution von **47a** durch charakteristische Resonanzen der einzelnen Substituenten in Verbindung mit typischen Signalmultiplizitäten und Kopplungskonstanten. Die Methylenprotonen der Neopentyl-Gruppe treten bei $\delta = 3,84$ ppm in Resonanz und erfahren aufgrund einer heteronuklearen Kopplung zum Phosphor ($^3J_{\text{PH}} = 7,5$ Hz) eine Aufspaltung zum Dublett. Sowohl für die *tert*-Butyl-Protonen der Neopentyl-Gruppe als auch des Phosphaalkin-Bausteins werden Singulett bei $\delta = 1,46$ und $0,66$ ppm registriert. Von großem diagnostischen Wert ist vor allem das Dublettsignal des olefinischen Protons an C-4. Sowohl die Signallage bei $\delta = 6,76$ ppm als auch die Größe der $^3J_{\text{PH}}$ -Kopplung von $J = 6,1$ Hz liegt in einem für Azaphosphole charakteristischen Bereich^[88, 53]. Die Phenylprotonen detektiert man im aromatischen Bereich von $\delta = 7,21$ - $7,01$ ppm.

Auch das protonenentkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum von **47a** harmoniert mit dessen Konstitution. Im sp^3 -Bereich beobachtet man erwartungsgemäß fünf Signale. Die Lage und Größe der Kopplungskonstanten liegen im charakteristischen Bereich^[53] und können dem experimentellen Teil entnommen werden. Gleiches gilt für die Phenyl-Kohlenstoffatome, die zwischen $\delta = 128$ und 136 ppm in Resonanz treten. Konstitutionsbeweisend sind die drei Absorptionen für die Ringkohlenstoffatome C-3, C-4 und C-5. So wird der sp^2 -Kohlenstoff C-4 bei $\delta = 117,6$ ppm registriert und zeigt eine $^2J_{\text{PC}}$ -Kopplung von $J = 5,9$ Hz. Die ^{13}C -Kerne C-3 und C-5 erscheinen aufgrund der direkten Nachbarschaft zu elektronegativeren Heterokernen bei tieferem Feld. Für C-5 findet man ein Singulett bei $\delta = 150,3$ ppm. Signifikant ist vor allem das Resonanzsignal des Ringkohlenstoffs C-3, welches erwartungsgemäß bei tiefstem Feld ($\delta = 179,7$ ppm) mit einer markanten $^1J_{\text{PC}}$ -Kopplung von $43,2$ Hz in Resonanz tritt.

3.2.1.3.2 Mechanistische Überlegungen



Im ersten Reaktionsschritt wird der Metallacyclus **44** aus der Alkylimidovanadium(V)-Verbindung **33** und Phosphaalkin **43** gebildet. Das Phenylacetylen **46** insertiert im zweiten Reaktionsschritt in die Vanadium-Kohlenstoff-Bindung des Vierrings **44** unter Bildung des (bisher nicht nachgewiesenen) sechsgliedrigen Heterocyclus **48**. Da die Synthese der 1H-1,2-Azaphosphole **47a-c** gemäß NMR-Daten nur ein Isomer liefert, muß die Insertion regiospezifisch verlaufen, wobei sich der sterisch aufwendigere

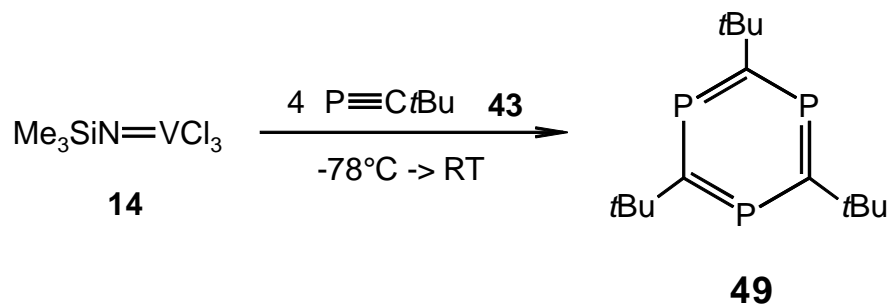
Phenyl-Rest im gebildeten Intermediat **48** am metall-gebundenen Kohlenstoff-Atom befindet. In einer nachfolgenden reduktiven Eliminierung von Vanadiumtrichlorid entsteht im letzten Reaktionsschritt das entsprechende 1*H*-1,2-Azaphosphol **47**.

3.2.2 Cyclooligomerisierungen von *tert*-Butylphosphaalkin

Tabellion gelang es in unserem Arbeitskreis, 1,3,5-Triphospha-Benzole **49** durch Cyclotrimerisierung von Phosphaalkin **43** in der Koordinationssphäre des *tert*-Butylimidovanadium(V)trichlorids **5** darzustellen^[47]. Durch Einsatz des entsprechenden Dimethoxoethan-Addukts *t*BuNVCl₃·DME wurden in einer analogen Reaktion die bis dahin unbekannten Azatetraphosphaquadricyclane **53** erhalten^[90]. In diesem Zusammenhang war es von Interesse, auch Reaktionen von mehreren Äquivalenten *t*BuCP **43** mit den Imidovanadium(V)trichloriden **33 a-d** und **14** zu untersuchen.

3.2.2.1 Darstellung des 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-1,3,5-triphospha-Benzol

Gibt man bei -78°C zu einer toluolischen Lösung von Trimethylsilylimidovanadium(V)-trichlorid **14** vier Äquivalente Phosphaalkin **43** und läßt langsam Auftauen, so erhält man nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel das 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-1,3,5-triphospha-Benzol **49** als gelben Feststoff in einer nicht optimierten Ausbeute von 47 %.

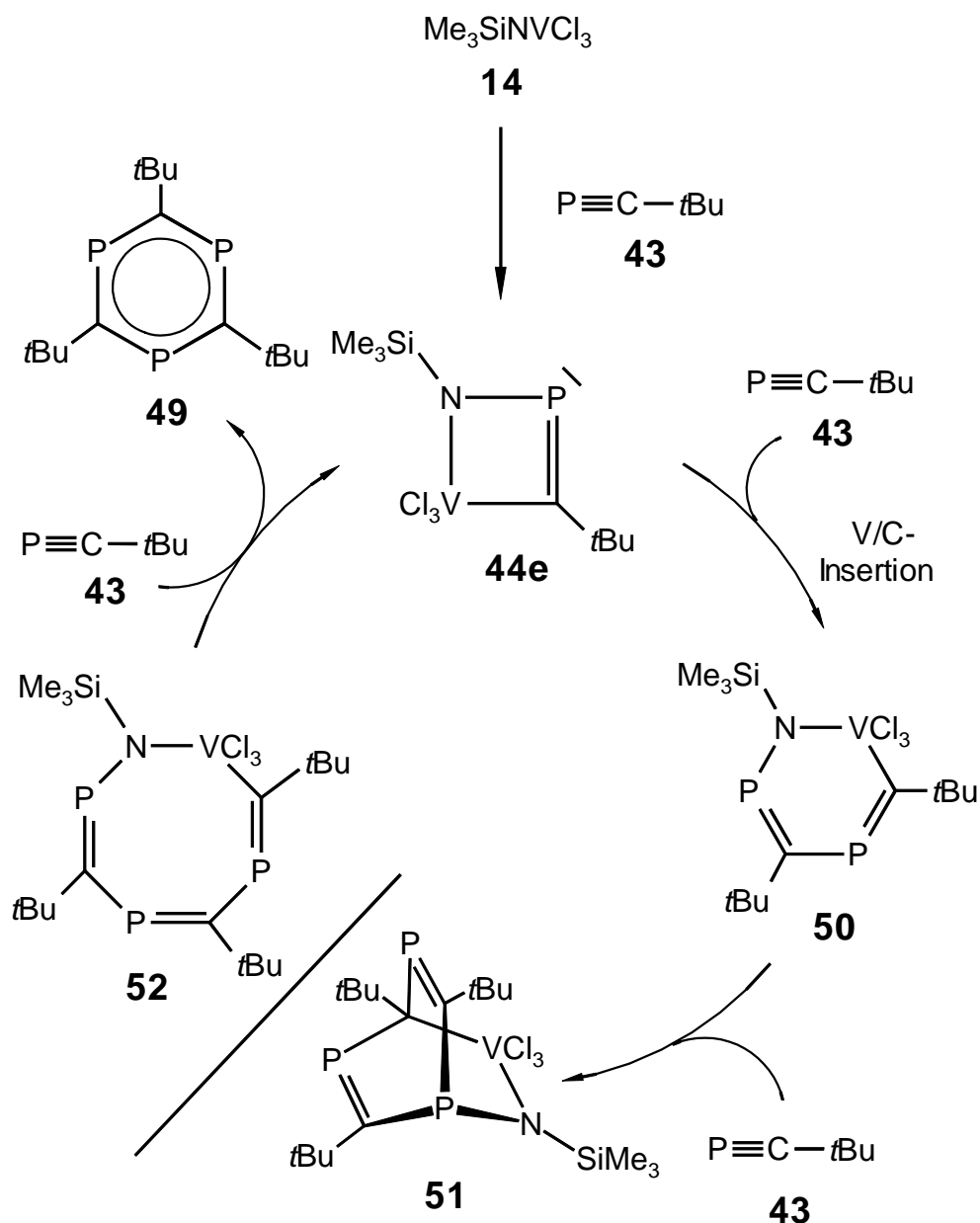


Die Identifikation dieses bereits bekannten Triphosphabenzols erfolgt über einen Literatur-Vergleich der NMR-Daten^[91]. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung liefert den Hinweis auf eine Zwischenstufe. Neben **49** wird das 1,2,4-Azaphosphavanada(V)cyclobuten **44e** nachgewiesen. *Tabellion* machte bei seinen Untersuchungen identische Beobachtungen beim Einsatz von *t*BuNVCl₃ **5**^[49]. Durch ausführliche Experimente gelang es ihm nachzuweisen, daß es sich bei der Triphosphabenzol-Synthese um eine katalytische Reaktion handelt. Die katalytisch wirksame Spezies stellt der Metallacyclus **44** dar, der (³¹P- und ⁵¹V-NMR-spektroskopisch nachweisbar) stets zurückgebildet wird.

Die Darstellung des Triphosphabenzols **49**, ausgehend von der Trimethylsilylimido-Verbindung **14**, besitzt auf Grund der komplexen Darstellungsmethode von **14** keine präparativen Vorteile. Aus diesem Grund und wegen der bereits durchgeführten, ausführlichen Untersuchungen werden keine weiteren Studien an dem System unternommen.

3.2.2.1.1 Mechanistische Überlegungen

Als Mechanismus für die Cyclotrimerisierung wird folgender Verlauf diskutiert^[50] und kann aufgrund der gewonnen Daten auch auf das System *t*BuCP **43**/Me₃SiNVCl₃ **14** übertragen werden:



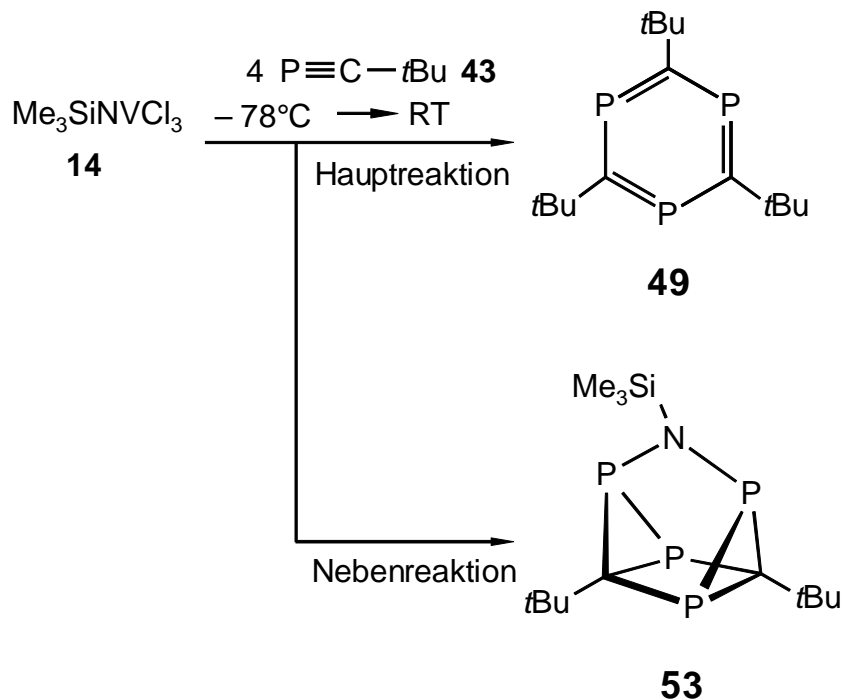
Im primären Reaktionsschritt wird in einer [2+2]-Cycloadditionsreaktion zwischen **14** und **43** der Metallacyclus **44e** gebildet. Durch Insertion eines weiteren Moleküls **43** in die Vanadium-Kohlenstoffbindung bildet sich das Intermediat **50**. Ausgehend von dem sechsgliedrigen Metallacyclus **50** sind zwei Reaktionswege denkbar.

Zum einen könnte eine Diels-Alder-Reaktion zwischen dem Dien-Inkrement in **50** und einem weiteren Äquivalent Phosphaalkin **43** den Bicyclus **51** generieren, der dann in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion zum Triphosphenbenzol **49** und

Trimethylsilylimidovanadium(V)trichlorid **14** weiterreagiert. Die freigesetzte Imidovanadium(V)verbindung **14** würde sich dann unmittelbar mit dem vierten Äquivalent **43** zum Metallacyclus **44e** umsetzen.

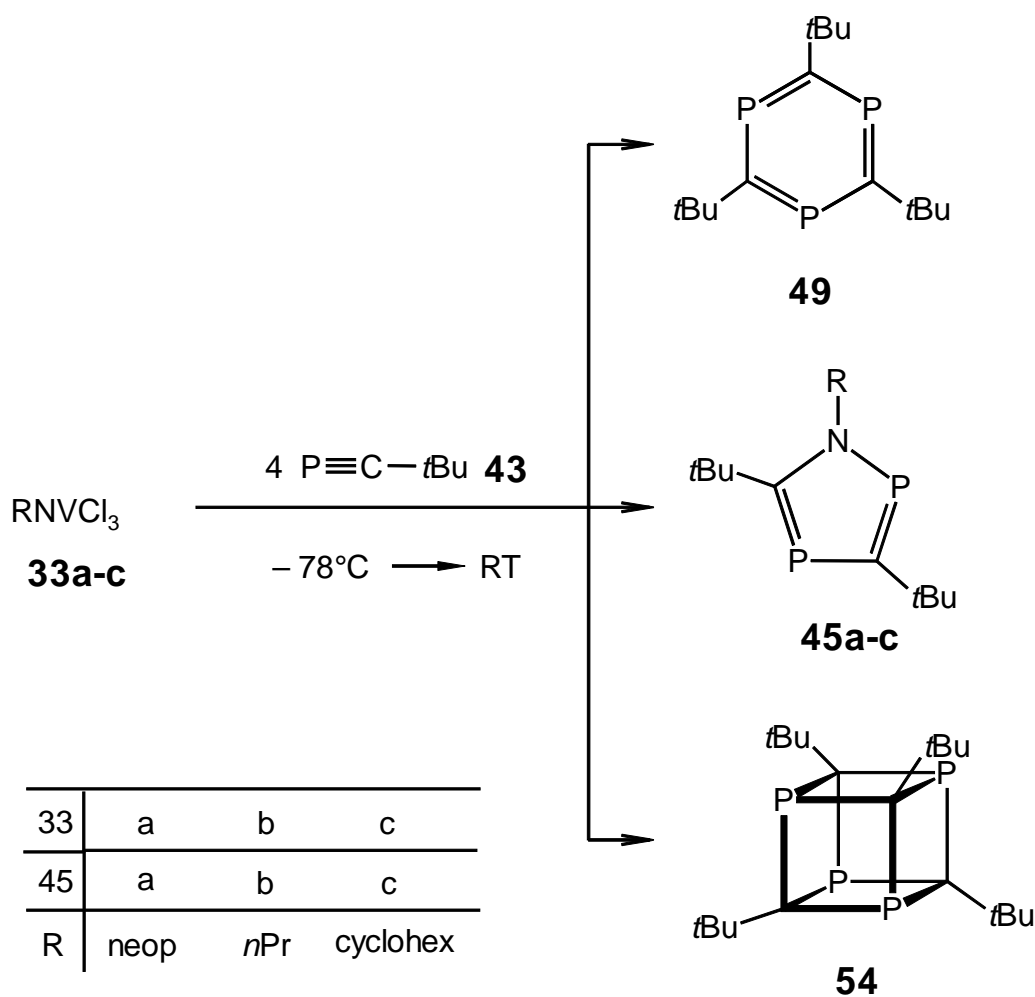
Ebenso wäre aber auch eine weitere Insertion von **43** in die Vanadium-Kohlenstoff-Bindung von **50** denkbar, die dann den Metallaachtring **52** erzeugt. In einer den Zyklus abschließenden Reaktion mit dem vierten Äquivalent **43** wird das 1,3,5-Triphosphabenzol **49**, unter Rückbildung des Katalysators **44e**, freigesetzt.

Erfolgt die Insertion des zweiten Äquivalents **43** nicht in die Vanadium-Kohlenstoff-, sondern in die konkurrierende Vanadium-Stickstoff-Bindung, so wird nicht der Cyclus **50** gebildet, sondern eine Reaktionssequenz gestartet, an deren Ende die Bildung des Azatetraphosphaquadricyclan **53** steht^[47]. In diesem Fall wird die Imido-Gruppe der Vanadiumverbindung in das Reaktionsprodukt eingebaut. Der Katalysator der Triphosphabenzol-Synthese wird demnach in einer Nebenreaktion verbraucht^[50]; das Azatetraphosphaquadricyclan **53** kann ³¹P-NMR-spektroskopisch ($\delta = -10,3$ und $-128,4$ ppm) nachgewiesen werden, geht jedoch bei der Aufarbeitung der Reaktionslösung aufgrund des geringen Anteils verloren.



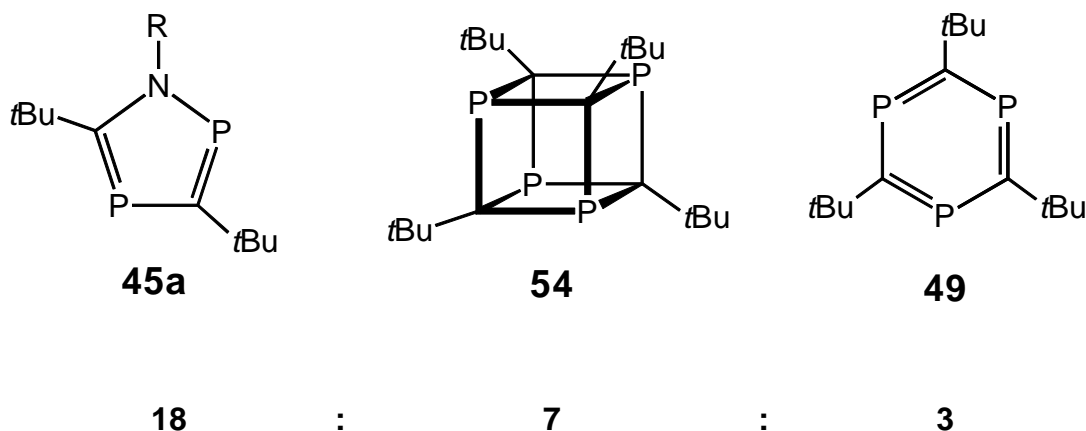
3.2.2.2 Unselektive Cyclooligomerisierungen

Bei der Umsetzung mit vier Äquivalenten Phosphaalkin **43** tritt – in Analogie zu den 1:1-Umsetzungen (Kapitel 3.2.1) - durch Variation des Alkylrestes des Imido-Liganden in **33** eine Änderung im Reaktionsverlauf auf. Während eine Folgereaktion des stabilen und isolierbaren Triphenylmethyl-substituierten Metallacyclus **44d** mit **43** vollständig unterbleibt, nehmen die Imidotrichloride **33a-c** mit primären bzw. sekundären Alkylresten eine Sonderstellung ein. Zwar führt deren Umsetzung mit vier Äquivalenten *tert*-Butylphosphaalkin **43** ebenfalls zur Bildung des 1,3,5-Triphosphabenzols **49**, jedoch werden ebenfalls das Tetraphosphacuban **54**^[92] und das Azadiphosphol **45** in vergleichbaren Größenordnungen gebildet.



Aus der ^{31}P -NMR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktionen geht klar hervor, daß primär die Bildung des Triphosphabenzols **49** stattfindet. Erst mit fortschreitender Reaktionsdauer kommt diese zum Stillstand, wobei parallel die Bildung des Azadiphosphols **45** zunimmt. Mit steigender Azadiphosphol-Konzentration nimmt auch der Anteil des gebildeten Cubans **54** in der Reaktionslösung zu. In der letzten Phase wird die Cuban-Bildung zur dominierenden Reaktion; der Gehalt an **49** und **45** in der Lösung bleibt konstant.

Zur Bestimmung des genauen Verhältnisses der drei gebildeten Heterocyclen wurde exemplarisch die Reaktionslösung der Umsetzung des Neopentylimidovanadium(V)-trichlorid **33a** mit dem Phosphaalkin **43** aufgearbeitet. Die Reaktionslösung wird hierfür vom Unlöslichen getrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das verbleibende Gemisch aus Triphosphabenzol **49**, Azadiphosphol **45a** und Tetraphosphacuban **54** wird ^1H -NMR-spektroskopisch vermessen. Durch Literatur-Vergleich^[49, 92, 93] können die Signale den einzelnen Verbindungen zugeordnet werden. Die Integration der Signale liefert das Verhältnis der drei Produkte:

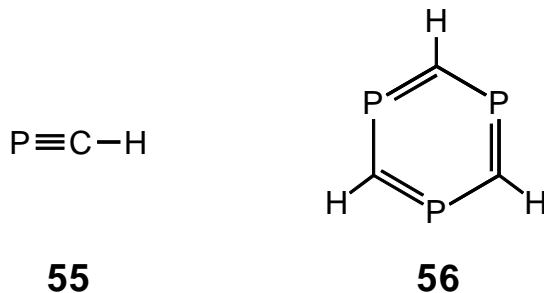


Die Beobachtungen zeigen, daß drei verschiedene Produkte durch drei zeitlich aufeinander abfolgende Reaktionen gebildet werden. Zunächst wird in einer katalytischen Reaktion (analog Kapitel 3.2.2.1) das Triphosphabenzol **49** gebildet. Das dabei im ersten Reaktionsschritt gebildete 1,2,4-Azaphosphavanada(V)cyclobuten **44**

ist instabil (vgl. Kapitel 3.2.1.2) und reagiert in einer Zersetzungsreaktion zum Azadiphosphol **45**. Hierdurch wird die katalytische Spezies verbraucht, was zum Abbruch der Triphosphabenzol-Synthese führt. Die Bildung des Tetraphosphacubans **54** kann aufgrund fehlender Information nicht erklärt werden. Möglich ist die Beteiligung einer bei der Azadiphosphol-Bildung generierten niederwertigen Vanadium-Verbindung. Hierfür spricht, daß die Cuban-Synthese erst mit der Bildung des Azadiphosphols **45** einsetzt und der Gehalt dieser beiden Spezies parallel ansteigt; ein Vanadium-haltiges Produkt konnte bei der Azadiphosphol-Bildung nicht gefunden werden (vgl. 3.2.1.2).

3.2.2.3 Versuch der Trimerisierung von Methylidinphosphin

Nachdem mit Hilfe des *tert*-Butylimidovanadium(V)trichlorids **5** als Katalysator und des Einsatzes verschieden substituierter Phosphaalkine unterschiedliche 2,4,6-Trialkyl-1,3,5-triphosphabenzole synthetisiert werden konnten^[49, 52], war es von Interesse, diese Synthesestrategie auch auf das unsubstituierte Phosphaacetylen, dem hochreaktiven und kurzlebigen Methylidinphosphin **55**, zu übertragen. Im Erfolgsfall könnte so das theoretisch bereits untersuchte^[94], synthetisch aber bisher unzugängliche 1,2,3-Triphosphabenzol **56** erhalten werden.



Das Phosphaalkin **55** wurde nach der Methode von *Denis* mittels einer Vacuum Gas-Solid Reaction synthetisiert^[95]. Ein großer Überschuß Methylidinphosphin **55** wurde in deuterobenzolischer Lösung zu einer Lösung von *t*BuNVCl₃ **5** in C₆D₆ bei –196°C getropft. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der aufgetauten Reaktionslösung

zeigte, daß nicht das gewünschte Triphosphabenzol **56** gebildet wurde. Vielmehr konnte im ^{51}V -NMR-Spektrum nur ein Signal bei $\delta = +54$ ppm detektiert werden, das auf ein Lewis-Säure-Base-Addukt der Imidovanadium(V)-verbindung **5** mit dem in der Synthese des Methylidinphosphin **55** eingesetzten Lösungsmittels Tetraglyme hindeutet. Gezielte Umsetzungen des Trichlorids **5** mit Tetraglyme führen zu einem ein Lewis-Säure-Base-Addukt **57** (Kapitel 3.2.2.3.1). Ein Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten belegt die Identifikation des Produkts als Lösungsmitteladdukt der Verbindung **5**.

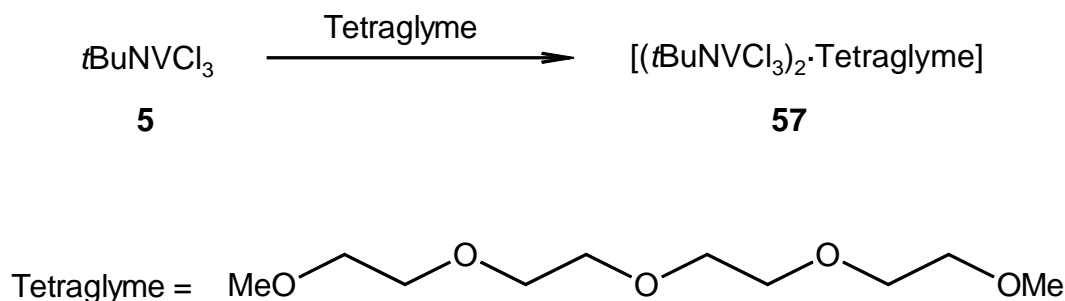
^{31}P - und ^1H -NMR-spektroskopisch konnten in der Reaktionslösung keine weiteren Produkte nachgewiesen werden.

Offensichtlich kann bei der Darstellung des Phosphaalkins das Lösungsmittel Tetraglyme nicht abgetrennt werden^[96], das anschließend das Imidovanadium(V)-trichlorid **5** komplexiert und damit den Katalysator vergiftet. Für eine erfolgreiche Umsetzung des Methylidinphosphins **55** mit der Vanadiumverbindung **5** müßte die Darstellung variiert und auf ein hochsiedendes, komplexierendes Lösungsmittel verzichtet werden. Aus Sicherheitsgründen wurde jedoch bisher Tetraglyme verwendet^[97].

3.2.2.3.1 Gezielte Komplexierung des *tert*-Butylimidovanadium(V)-trichlorids mit Tetraglyme

Bringt man *tert*-Butylimidovanadium(V)-trichlorid **5** in Pentan mit einem oder mehreren Äquivalenten Tetraglyme zur Reaktion, so fällt direkt nach Zugabe des Komplexbildners ein curryfarbener Niederschlag aus, der mit Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet wird. Das Massenspektrum zeigt -für Addukte dieser Art typisch- als massenhöchsten Peak das Molekülion der Lewis-Säure **5**^[61]. Die Elementaranalyse belegt eindeutig die Zusammensetzung des Komplexes aus einem Äquivalent Tetraglyme und zwei Äquivalenten Imidovanadium(V)-trichlorid **5**. Eine

kryoskopische Molmassenbestimmung ist aufgrund der schlechten Löslichkeit des Produkts nicht möglich^[66].



Die ¹H-NMR-Spektroskopie bestätigt die Zusammensetzung des zweikernigen Komplexes **57**. Die 22 Wasserstoffatome des verbrückenden Tetraglyme-Liganden treten bei $\delta = 4,0 - 3,26$ ppm in Resonanz; die 18 Protonen der beiden *tert*-Butyl-Gruppen erscheinen bei $\delta = 1,39$ ppm als Singulett. Das Integrationsverhältnis von 22:18 bestätigt die elementaranalytischen Ergebnisse. Im ⁵¹V-NMR-Spektrum wird ein Singulett bei $\delta = +64$ ppm mit einer für Addukte typischen Halbwertsbreite von 1150 Hz^[40] registriert. Das Auftreten eines Signals bedingt die Äquivalenz beider Vanadium-Kerne. Die Signallage läßt einen Vergleich mit dem Komplex *t*BuNVCl₃·DME zu. Strukturelle Untersuchungen zeigten die chelatisierende Koordination des Dimethoxoethans an das Vanadium-Atom^[40].

3.3 Phosphaalkine als Reaktionspartner von $\text{OVCl}_3 \cdot \text{DME}$ und OTaCl_3

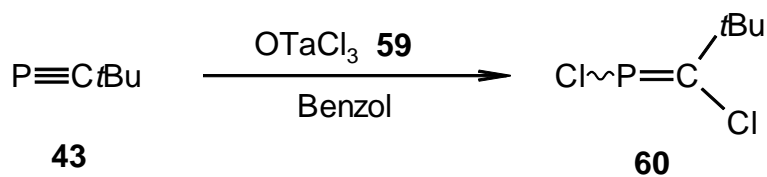
Schmidt und Tabellion untersuchten das Reaktionsverhalten von STaCl_3 gegenüber *tert*-Butylphosphaalkin **43** und erhielten in guten Ausbeuten das 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2,4-thiadiphosphol^[49, 98]. Außerdem wurde in diesem Zusammenhang auch das Potential der Verbindung $\text{O}=\text{VCl}_3$ untersucht. Die hohe Reaktivität dieses Komplexes (starke Lewis-Säure mit beträchtlichem Oxidationsvermögen) verhinderte jedoch eine selektive Reaktion mit dem Phosphaalkin; es konnte keine definierte Verbindung isoliert werden^[99].

In diesem Zusammenhang sollen in dieser Arbeit das reaktionsträgere DME-Addukt des Oxovanadium(V)trichlorid, $\text{OVCl}_3 \cdot \text{DME}$ **58**, und das Sauerstoff-Analogon des Thiotantal(V)trichlorids, OTaCl_3 **59**, hinsichtlich ihres Synthesepotentials neuer Phosphor-Verbindungen untersucht werden.

3.3.1 1,2-Dichlor-2-alkyl-phosphaethene

3.3.1.1 Darstellung und Eigenschaften

Die heterogene Reaktion der benzolischen Suspension von Oxotantal(V)trichlorid **59** mit *tert*-Butylphosphaalkin **43** führt nach mehrtägigem Rühren bei Raumtemperatur zur selektiven Bildung des 1,2-Dichlor-2-*tert*-butyl-phosphaethen **60**.



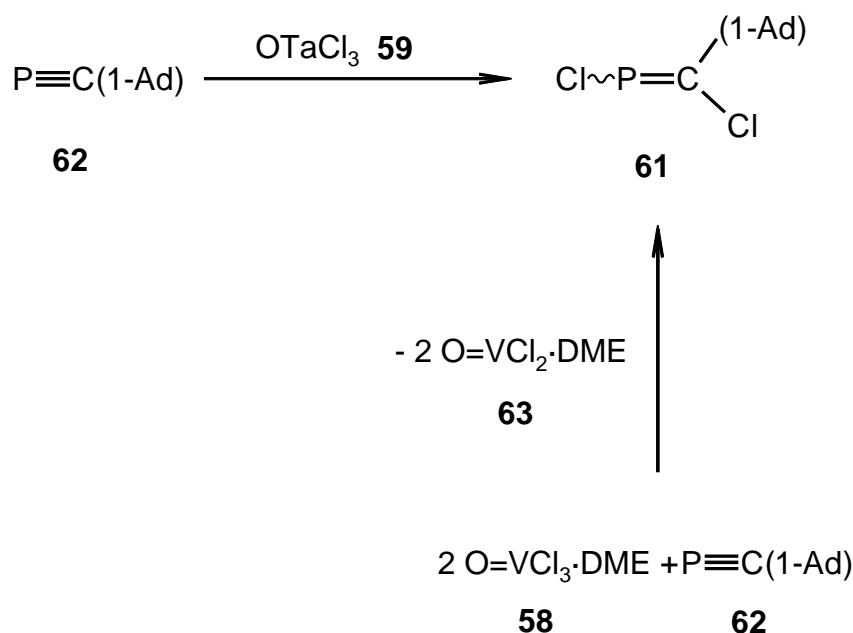
Nach der Filtration der Reaktionslösung wird das Produkt durch Destillation als farblose Flüssigkeit gewonnen. Nach fünftägigem Rühren wurden 70% des eingesetzten

Phosphaalkins umgesetzt, längeres Rühren erhöht die Ausbeute. Das Massenspektrum liefert das Molekölion mit einer Intensität von 22,7% mit charakteristischem Isotopenmuster.

Die durch die Dechlorierung des OTaCl₃ **59** anfallende, niederwertige Tantal-Verbindung kann nicht identifiziert werden. Sie wird als Gemisch mit dem im Überschuß eingesetzten Oxotantal(V)trichlorid abgetrennt und ist vermutlich wie das Edukt polymer und unlöslich. Ob auf ein Molekül Phosphaalkin **43** ein oder zwei Chlor-Atome der Tantal-Verbindung **59** übertragen werden, kann deshalb nicht geklärt werden.

Bei der Umsetzung des Thiotantal(V)trichlorids mit *tert*-Butylphosphaalkin **43** wurde der Schwefel der Tantalverbindung auf zwei Moleküle des Heteroalkins **43** übertragen^[49]. Bei der Reaktion mit dem Oxo-Analogon wird lediglich eine oxidative Chlorierung des Phosphaalkins beobachtet. Die Darstellung von 1,2,4-Oxadiphospholen^[100] gelingt auf diesem Weg nicht. Vermutlich ist der Grund für diesen Reaktivitätsunterschied in der unterschiedlichen Stärke der Chalkogen-Tantal-Bindung zu suchen. Die Schwefel-Tantal-Bindung wird gespalten, während die Sauerstoff-Tantal-Bindung aufgrund der größeren Bindungsstärke erhalten bleibt.

Die Variation des Alkyl-Rests des Phosphaalkins vom *tert*-Butyl- zum 1-Adamantyl-Rest ändert nicht das Produktbild. Durch eine analoge Reaktionsführung und Aufarbeitung durch Kugelrohrdestillation erhält man das 1,2-Dichlor-2-(1-adamantyl)-phosphaethen **61** als weißen Feststoff.

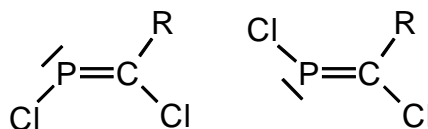


Das Phosphaethen **61** ist auch durch Reaktion zweier Äquivalente $\text{O}=\text{VCl}_3\cdot\text{DME} **58** mit einem Äquivalent 1-Adamantylphosphaalkin **62** zugänglich. Die beiden Edukte werden in toluolischer Lösung bei -78°C umgesetzt und anschließend bei Raumtemperatur mehrere Stunden gerührt. Nach der Abtrennung des unlöslichen und elementaranalytisch identifizierten $\text{O}=\text{VCl}_2\cdot\text{DME}^{[101]}$ **63** wird das 1,2-Dichlor-2-(1-adamantyl)-phosphaethen **61** durch Kugelrohrdestillation in quantitativen Ausbeuten isoliert.$

3.3.1.2 NMR-Spektroskopie

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stehen im Einklang mit bisher gewonnenen Daten bereits bekannter *P*-Chlor-methylenphosphane^[102]. Exemplarisch wird das 1,2-Dichlor-2-*tert*-butyl-phosphaethen **60** diskutiert.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird für das λ^3 -Phosphoratom ein Singulett bei $\delta = 271,1$ ppm gefunden. Das Fehlen eines zweiten Signals in diesem Bereich belegt eindeutig, daß nur ein mögliches Isomer vorliegt. Die selbe Beobachtung wird auch für das 1-Adamantyl-Derivat **61** gemacht. Für die Methylenphosphane **60** und **61** sind prinzipiell zwei Isomere denkbar:



R = *t*Bu **60**

1-Ad **61**

Vermutlich sind sterische Gründe für die stereospezifische Chlorierung der Phosphaalkine verantwortlich.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein durch die heteronukleare Kopplung zum Phosphor aufgespaltenes Signal für die *tert*-Butyl-Gruppe. Sie tritt bei $\delta = 0,8$ ppm als Dublett ($^4J_{\text{PH}} = 2,5$ Hz) in Resonanz.

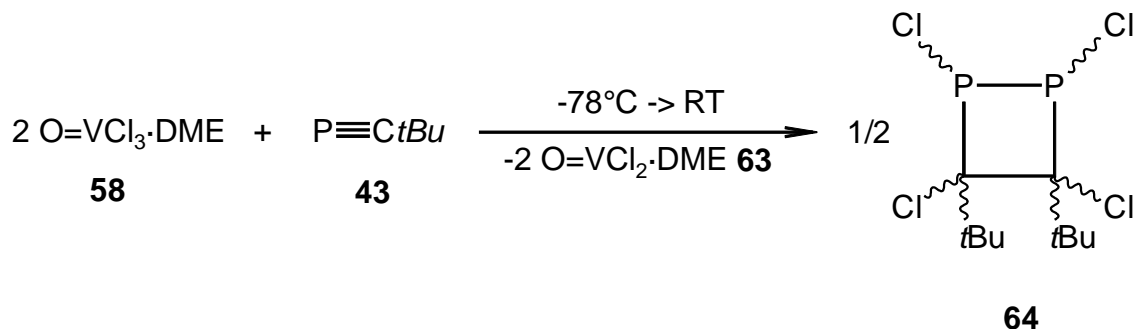
Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Resonanzen stehen ebenfalls im Einklang mit bisher bekannten Daten^[102]. Das sp^2 -Kohlenstoff-Atom erzeugt bei $\delta = 203,3$ ppm ein Dublett mit einer Kopplungskonstanten von $^1J_{\text{PC}} = 39,8$ Hz. Das quartäre Kohlenstoff-Atom der *tert*-Butyl-Gruppe erscheint ebenfalls als Dublett ($^2J_{\text{PC}} = 14,4$ Hz) bei $\delta = 29,9$ ppm. Die Methyl-Gruppen treten bei $\delta = 15,7$ ppm als Singulett in Resonanz.

3.3.2 1,2,3,4-Tetrachloro-3,4-di-*tert*-butyl-1,2-diphosphetan

3.3.2.1 Darstellung und Eigenschaften

Die Umsetzung einer toluolischen Lösung von zwei Äquivalenten $\text{O}=\text{VCl}_3 \cdot \text{DME}$ **58** mit einem Äquivalent *tert*-Butylphosphaalkin **43** führt nicht – wie im Fall des 1-Adamantylphosphaalkins **62** – zum entsprechenden chlorierten Phosphaethen. Statt

dessen erhält man den Vierring 1,2,3,4-Tetrachloro-3,4-di-*tert*-butyl-1,2-diphosphetan **64**.



Nachdem das Phosphaalkin **43** bei -78°C zu der gelösten Vanadium-Komponente **58** getropft wurde, läßt man die Reaktionslösung auftauen und anschließend mehrere Stunden bei Raumtemperatur rühren. Der ausfallende Niederschlag kann elementaranalytisch als $\text{O=VCl}_2 \cdot \text{DME}^{[101]}$ **63** identifiziert werden. Nach Filtration der Reaktionslösung, Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum und anschließender Kugelrohrdestillation kann das 1,2,3,4-Tetrachloro-3,4-di-*tert*-butyl-1,2-diphosphetan **64** in quantitativen Ausbeuten als farbloses Öl isoliert werden.

Im Massenspektrum wird als massenhöchster Peak das Molekülion ($I = 6,4\%$) mit charakteristischem Isotopenmuster detektiert. Die quantitative Bestimmung des Chlor-Gehalts bestätigt die Zusammensetzung der Substanz.

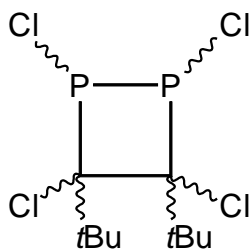
Zum Bildungsmechanismus dieses Heterocyclus können aufgrund fehlender Zwischenstufen keine Aussagen gemacht werden. Die Reaktionen zwischen **58** und dem *tert*-Butylphosphaalkin **43** bzw. 1-Adamantylphosphaalkin **62** gleichen sich formal hinsichtlich des Chlorierungsverhaltens des Vanadium-Komplexes **58**. In beiden Fällen wird die Doppelbindung des Heteroalkins durch je zwei Moleküle $\text{O=VCl}_3 \cdot \text{DME}$ **58** oxidativ chloriert. Als vanadiumhaltiges Produkt kann Verbindung **63** isoliert werden. Auf welcher Reaktionsstufe im Fall des *tert*-Butylphosphaalkins **43** die Dimerisierung eintritt, kann nicht bestimmt werden. NMR-spektroskopische Reaktionskontrollen

lieferten keine Hinweise auf Intermediate. Wird das Phosphaalkin **43** im Überschuß eingesetzt, können nur **64** und überschüssiges Edukt detektiert werden.

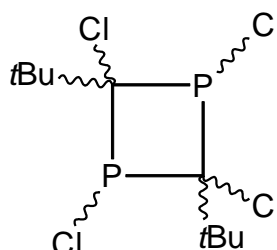
Denkbar wäre eine Dimerisierung des Phosphaalkins in der Koordinationssphäre des Vanadiums mit anschließender Chlorierung oder eine Metall-initiierte Dimerisierung des chlorierten Phosphaalkens **60**. Sterische Gründe könnten dies beim 1-Adamantyl-Derivat **61** verhindern.

3.3.2.2 NMR-Spektroskopie

Durch Literatur-Vergleich bereits bekannter Verbindungen, kann durch NMR-spektroskopische Untersuchungen festgestellt werden, welche der beiden möglichen Konstitutionsisomere vorliegen (**64A**; **64B**).



64A

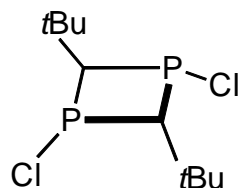


64B

$$\delta(^{31}\text{P}) = 23,8 \text{ ppm}$$

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie liefert ein Singulett bei $\delta = 23,8 \text{ ppm}$. Aufgrund der Symmetrie der beiden möglichen Isomere, ist die Multiplizität des Signals kein Hinweisgeber auf die tatsächliche Konstitution. Die Signallage erlaubt jedoch eine sichere Zuordnung.

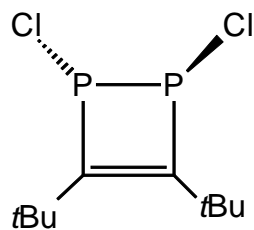
Regitz fand für den Diphospha-Vierring **65** ein Singulett bei $\delta = 105,5 \text{ ppm}^{[103]}$. Diese große Tieffeld-Verschiebung gegenüber der Phosphor-Resonanz von Verbindung **64** ist nicht mit der unterschiedlichen Substitution der Ring-Kohlenstoff-Atome in Einklang zu bringen. Konstitution **64B** erscheint daher sehr unwahrscheinlich.



65

$$\delta(^{31}\text{P}) = 105,5 \text{ ppm}$$

Der Heterocyclus **66** verursacht dagegen ein Singulett bei $\delta = 21,7 \text{ ppm}^{[104]}$. Auch hier wird aufgrund der Symmetrie des Moleküls lediglich ein Singulett für die Phosphoratome gefunden. Die Konstitution ist aufgrund der beiden benachbarten P-Atome im Vierring **66** mit **64A** vergleichbar. Der geringe Unterschied der chemischen Verschiebung ($\Delta\delta(^{31}\text{P}) = 2,1 \text{ ppm}$) erlaubt den direkten Vergleich beider Cyclen und bestätigt das Vorliegen von **64A**.



66

$$\delta(^{31}\text{P}) = 21,7 \text{ ppm}$$

Im ^1H -NMR-Spektrum tritt die *tert*-Butyl-Gruppe als Dublett bei $\delta = 1,15$ ppm in Resonanz. Die heteronukleare Kopplung mit den Phosphor-Kernen verursacht eine Kopplungskonstante von $^4J_{\text{PH}} = 0,4$ Hz.

Die ^{13}C -NMR-Daten stehen ebenfalls im Einklang mit der vorgeschlagenen Konstitution **64A**^[104]. Das Ring-C-Atom erscheint bei $\delta = 45,6$ ppm und ist durch die Kopplungen zu beiden ^{31}P -Kernen ($^1J_{\text{PC}} = ^2J_{\text{PC}} = 17,5$ Hz) zum Pseudotriplett aufgespalten. Die quartären Kohlenstoff-Atome der *tert*-Butyl-Gruppen treten ebenfalls als Pseudotriplett bei $\delta = 37,6$ ppm ($^2J_{\text{PC}} = ^3J_{\text{PC}} = 7,1$ Hz) in Resonanz. Für die Methyl-C-Atome findet man ein Pseudotriplett ($^3J_{\text{PC}} = ^4J_{\text{PC}} = 3,8$ Hz) bei $\delta = 30,7$ ppm.

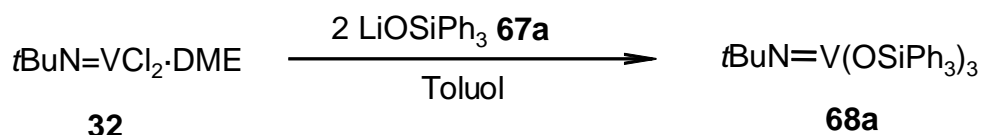
3.4 Reaktivität von 1,2-Dimethoxoethan-dichloro-*tert*-butylimidovanadium(IV) gegenüber Nukleophilen

Tabellions Untersuchungen zur Reaktivität des *t*BuNVCl₂·DME **32** gegenüber Lithiumalkoxiden, -amiden und -phosphaniden führte teilweise zu zweikernigen, diamagnetischen Vanadium(IV)-Komplexen mit dem Strukturelement $[(\mu\text{-N}t\text{Bu})_2\text{V}_2]^{4+}$. In Abhängigkeit der Liganden werden als Neben- oder ausschließliche Reaktion Disproportionierungen zu Vanadium(V)-Komplexen beobachtet. Ein entsprechender Vanadium(III)-Komplex konnte bisher noch nicht nachgewiesen werden^[49, 105]. Angeregt durch diese Ergebnisse sollen weitere Nukleophile für die Reaktion mit *t*BuNVCl₂·DME **32** eingesetzt werden.

3.4.1 Umsetzungen mit Lithiumtriphenylsilanolat und Lithium-*iso*-propanolat

3.4.1.1 Tris(triphenylsiloxo)-*tert*-butylimidovanadium(V)

Die Reaktion des Dichlorids **32** liefert bei der Umsetzung mit zwei Äquivalenten LiOSiPh₃ **67a** selektiv die bereits bekannte Vanadium(V)-Verbindung^[23] *t*BuNV(OSiPh₃)₃ **68a**. Nach Entfernen des gebildeten LiCl und Kristallisation aus *n*-Pentan bei –78°C läßt sich die gelbe Verbindung in einer nicht optimierten Ausbeute von 39,7% isolieren.



Die Werte der Elementaranalyse in Kombination mit dem ⁵¹V-NMR-Spektrum (Singulett bei δ = -671 ppm) zeigen, daß es sich um das Tris(triphenylsiloxo)-*tert*-butylimidovanadium(V) **68a** handelt.

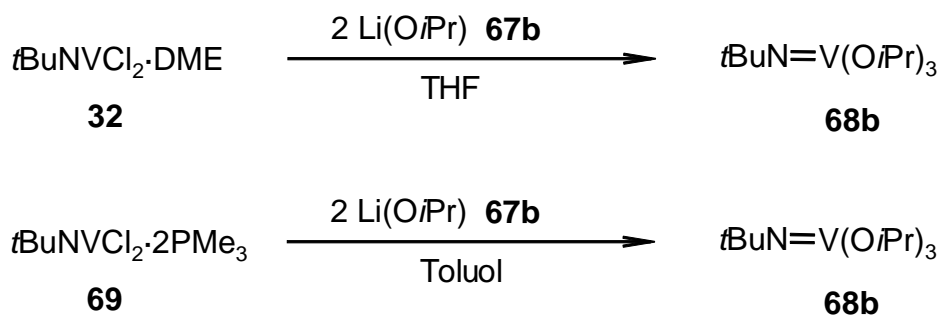
Aufgrund der Abwesenheit von Oxidationsmitteln stellt eine Disproportionierungsreaktion die sinnvollste Erklärung für das Auftreten der Vanadium(V)-Verbindung dar, obwohl es erneut nicht gelingt, den entsprechenden Vanadium(III)-Komplex „*t*BuNV(OSiPh₃)“ nachzuweisen. Die Ausbeute von ≤ 50% steht im Einklang mit der vermuteten Disproportionierung. Hinweise für das Vorliegen eines zweikernigen, diamagnetischen Vanadium(IV)-Komplexes sind aufgrund eines fehlenden ⁵¹V-Signals und der elementaranalytischen Daten nicht gegeben.

Die Umsetzung des Dichlorids **32** mit LiOSiMe₃ liefert sowohl das Disproportionierungsprodukt *t*BuN=V(OSiMe₃)₃ als auch den Vanadium(IV)-Komplex

$[(\mu\text{-N}t\text{Bu})_2\text{V}_2(\text{OSiMe}_3)_4]^{[49]}$. Der Austausch der Trimethylsilyl-Gruppe gegen den sterisch anspruchsvolleren Triphenylsilyl-Rest bewirkt also eine Änderung des Produktbilds. Es wird ausschließlich die Disproportionierung beobachtet, was die Vermutung stützt, dass sterische Faktoren eine entscheidende Rolle beim Disproportionierungsverhalten spielen.

3.4.1.2 Tris(*iso*-propoxo)-*tert*-butylimidovanadium(V)

Bringt man zwei Äquivalente LiOiPr **67b** in THF mit $t\text{BuNVCl}_2\cdot\text{DME}$ **32** bei -78°C zur Reaktion, so kann man bereits ^{51}V -NMR-spektroskopisch die bekannte Vanadium(V)-Verbindung Tris(*iso*-propoxo)-*tert*-butylimidovanadium(V) **68b** identifizieren^[16]. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in Pentan aufgenommen. Nach Abtrennung des Unlöslichen wird das $t\text{BuNV}(\text{OiPr})_3$ **68b** als gelbes Öl in einer nicht optimierten Ausbeute von 35,6% erhalten.



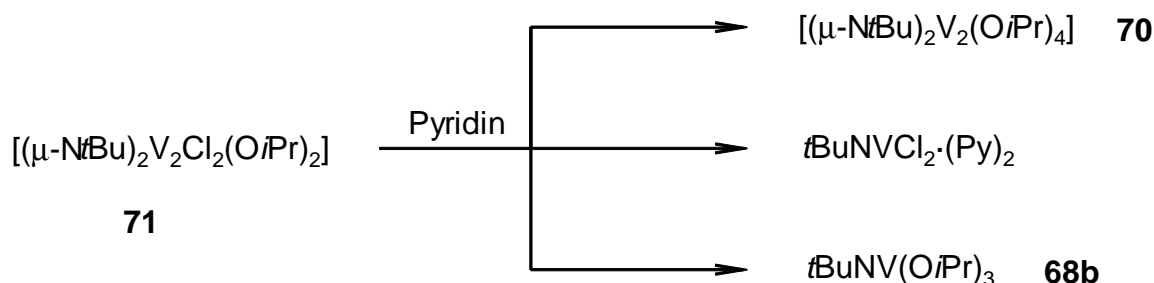
Dieselbe Beobachtung macht man bei der Verwendung des Trimethylphosphan-Addukts $t\text{BuNVCl}_2\cdot 2\text{PMe}_3$ **69**. Die Reaktion wird unter analogen Bedingungen durchgeführt und liefert nach der Aufarbeitung ebenfalls nur $t\text{BuNV}(\text{OiPr})_3$ **68b**.

Da in beiden Fällen nicht die bei der Disproportionierung formal anfallende Vanadium(III)-Verbindung „ $t\text{BuNVOiPr}$ “ identifiziert werden konnte, wurde die Reaktion auch bei Anwesenheit von freiem Trimethylphosphan durchgeführt. Die

Lewis-Base PMe_3 könnte in der Lage sein, die gesuchte Vanadium(III)-Verbindung zu komplexieren und so eine potentielle Polymerisierung aufgrund der niedrigen Koordinationszahl zu vermeiden. Auch hier wurde aber lediglich der Vanadium(V)-Komplex **68b** gefunden.

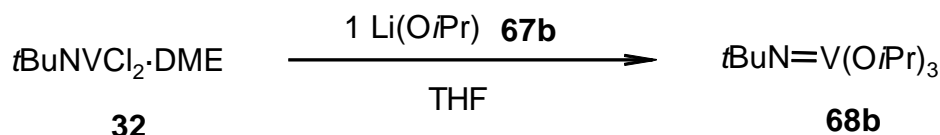
68b wurde ^{51}V -NMR-spektroskopisch ($\delta = -704$ ppm) und elementaranalytisch (Bestimmung des Vanadium-Gehalts) eindeutig identifiziert. Massenspektrometrische Untersuchungen des unlöslichen Rückstands ergaben in keinem Fall Hinweise auf das gesuchte Disproportionierungsprodukt.

Bei der analogen Umsetzung von LiOiPr **67b** mit $t\text{BuNVCl}_2 \cdot \text{DME}$ **32** in Toluol erhält man neben dem Disproportionierungsprodukt **68b** auch den zweikernigen Vanadium(IV)-Komplex $[(\mu\text{-N}t\text{Bu})_2\text{V}_2(\text{OiPr})_4]$ **70**^[49]. Die Beobachtung, daß in Anwesenheit eines Komplexbildners wie THF oder PMe_3 keine zweikernige Vanadium(IV)-Verbindung ^{51}V -NMR-spektroskopisch detektiert werden konnte, läßt eine Begünstigung der Disproportionierung durch Lewis-Basen vermuten. In diesem Zusammenhang ist auch die Redox-Stabilität der Isopropoxo-Verbindungen $[(\mu\text{-N}t\text{Bu})_2\text{V}_2(\text{OiPr})_2\text{Cl}_2]$ **71** und $[(\mu\text{-N}t\text{Bu})_2\text{V}_2(\text{OiPr})_4]$ **70** zu betrachten^[105]. Während der Tetrakis(*iso*-propoxo)-Komplex **70** beim Lösen in Pyridin erhalten bleibt und keine Lewis-Säure-Eigenschaften zeigt, erfolgt bei Verbindung **71** in Anwesenheit von Pyridin Dismutation und Disproportionierung.



Es wird angenommen, daß die Lewis-Base Pyridin die zweikernige Verbindung **71** in den monomeren Komplex $[t\text{BuNVCl}(\text{OiPr})\cdot 2\text{Py}]$ spaltet, der anschließend dismutiert und disproportioniert^[105]. Hierfür spricht auch, daß bereits die Umsetzung von **32** mit einem Äquivalent LiOR die Vanadium(V)-Komplexe $t\text{BuNV}(\text{OR})_3$ liefert^[105].

Diese Beobachtung kann auch bei der Reaktionsführung in THF bestätigt werden. Während *Tabellion* bei der Umsetzung in Toluol die Vanadium(IV)-Verbindung **71** und das Disproportionierungsprodukt **68b** fand^[49], wird in THF nur Verbindung **68b** gefunden.



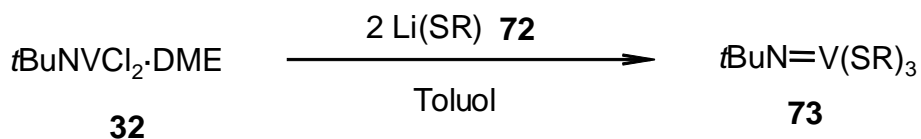
Diese Ergebnisse sprechen dafür, daß die Disproportionierung auf der Stufe monomerer Vanadium(IV)-Verbindungen erfolgt. Lewis-Basen wie Pyridin, PMe_3 oder THF verhindern durch Komplexbildung eine Dimerisierung dieser Verbindungen. Statt dessen tritt ausschließlich die Disproportionierung auf.

3.4.2 Umsetzungen mit Lithiumthiolaten

Tabellion führte umfangreiche Studien zur Reaktivität von Lithiumalkoxiden sowie – aryloxiden gegenüber Komplex **32** durch. Um Erkenntnisse zu analogen Schwefel-Verbindungen zu erhalten, werden exemplarisch LiStBu **72a** und $\text{LiS}(p\text{-Tol})$ **72b** mit dem Dichlorid **32** umgesetzt.

3.4.2.1 Darstellung der Tris(thiolato)-*tert*-butylimidovanadium(V)-Komplexe

Bei -78°C werden zwei Äquivalente LiSR **72** mit $t\text{BuNVC}l_2\cdot\text{DME}$ **32** in Toluol zur Reaktion gebracht. Nach mehrstündigem Rühren wird das Unlösliche abgetrennt und das entsprechende Produkt durch Umkristallisation isoliert. Als Produkte werden die Tris(thiolato)-*tert*-butylimidovanadium(V)-Komplexe **73** erhalten. Eine äquimolare Reaktionsführung führt ebenfalls zu **73**.



	72, 73	a	b
R		<i>t</i> Bu	<i>p</i> -Tol

Obwohl es sich auch in diesem Fall aufgrund fehlender Oxidationsmittel um eine Disproportionierungsreaktion handeln muß, gibt es keine Hinweise auf die entsprechende Vanadium(III)-Verbindung. Die für **73a-b** erhaltenen Ausbeuten liegen erwartungsgemäß unter 50%.

Der Übergang von den sauerstoffhaltigen Liganden auf das höhere Homologe, den Schwefel, bewirkt eine Änderung des Produktbilds. Während die Alkoxide je nach organischem Rest zweikernige Vanadium(IV)- und/oder Vanadium(V)-Komplexe lieferten^[49], wird bei der Verwendung der Thiolate eine vollständige Disproportionierung beobachtet. Der Übergang von Amidinen zu Phosphaniden erbrachte analoge Ergebnisse^[107]. Dies könnte die bisherigen Vermutungen stützen, wonach voluminöse Liganden den Redoxprozess begünstigen^[105], jedoch dürfen in diesen Fällen neben den sterischen auch die unterschiedlichen elektronischen Verhältnisse nicht außer Acht gelassen werden.

3.4.2.2 Charakterisierung und Eigenschaften

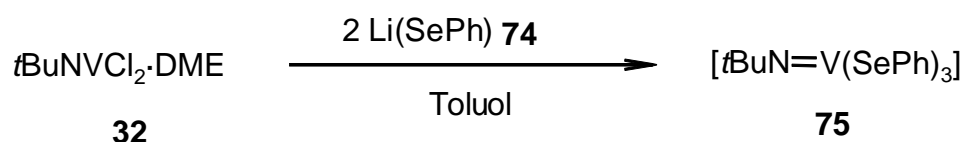
Bereits die NMR-spektroskopischen Untersuchungen identifizieren die gebildeten Produkte als Tris(thiolato)-*tert*-butylimidovanadium(V)-Komplexe **73**. Im Fall von **73a** handelt es sich um eine bereits bekannte Verbindung^[23], deren Identifikation durch den Literatur-Vergleich des ^{51}V -NMR-Signals ($\delta = +442$ ppm; $^1J_{\text{VN}} = 89$ Hz) und die Elementaranalyse gesichert wird.

Bei **73b** handelt es sich um das bisher unbekannte Tris(*p*-Tolylthiolato)-*tert*-butylimidovanadium(V). Versuche zur direkten Darstellung von **73b** aus *t*BuNVCl₃ **5** und drei Äquivalenten LiS(*p*-Tol) **72b** scheiterten an der Reduktion des Vanadium(V)^[23]. Zwar kann **73b** durch Bestimmung des Vanadiumgehalts und NMR-spektroskopisch eindeutig identifiziert werden, jedoch wird bei Raumtemperatur bereits nach wenigen Stunden Reduktion unter Bildung des Disulfids *p*-Tol₂S₂ als Oxidationsprodukt beobachtet. Auch im Massenspektrum kann der Molekülionenpeak nicht detektiert werden. Der massenhöchste und zugleich Basis-Peak entspricht dem Disulfid *p*-Tol₂S₂.

73b ist ein dunkelroter Feststoff, der gut in Toluol und mäßig in Pentan löslich ist. Im ^{51}V -NMR-Spektrum wird ein Signal bei $\delta = +372,6$ ppm detektiert. Durch die heteronukleare Kopplung des ^{51}V -Kerns mit dem Imidostickstoff wird das Signal in ein 1:1:1-Triplett mit einer Kopplungskonstanten von $^1J_{\text{VN}} = 112$ Hz aufgespalten. Die Auflösung dieser Vanadium-Stickstoff-Kopplung spiegelt die relativ hohe Symmetrie des Komplexes wieder^[106]. Die Thiolatgruppe bewirkt als weicher, polarisierbarer Ligand eine beträchtliche Tieffeldverschiebung der ^{51}V -Signale gegenüber analogen Alkoxo-Verbindungen. Im Vergleich zu bisher bekannten Tris(thiolato)vanadium(V)-Komplexen liegt die Verschiebung im üblichen Rahmen^[23]. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten sind weniger aussagekräftig und können dem experimentellen Teil entnommen werden.

3.4.3 Umsetzung mit Lithiumphenylselenolat

Die Umsetzung einer toluolischen Suspension des Dichlorids **32** mit zwei Äquivalenten LiSePh **74** liefert ein nicht identifizierbares Produktgemisch. Intermediär kann ^{51}V -NMR-spektroskopisch ein Signal bei $\delta = +734$ ppm detektiert werden. Die Signallage deutet auf das Vorliegen der Vanadium(V)-Verbindung $t\text{BuNV}(\text{SePh})_3$ **75**. Isolierungsversuche scheiterten jedoch an der Reduktion des Produkts.



Versuche, Verbindung **75** durch die Reaktion von drei Äquivalenten LiSePh **74** mit $t\text{BuNVCl}_3$ **5** darzustellen, scheitern ebenfalls an einer Reduktion. Ein ^{51}V -NMR-Vergleich kann nicht vorgenommen werden, da kein Intermediat detektiert werden kann.

Als bisher einziger stabiler Selenolato-Imidovanadium(V)-Komplex ist $t\text{BuNVCp}(\text{SePh})_2$ bekannt. Zusätzlich zum Imido-Liganden erhöht der Cp-Ligand die Redoxstabilität des Vanadiums^[30]. Die Untersuchungen zur chemischen Verschiebung $\delta(^{51}\text{V})$ dieser Verbindung zeigten, daß Selenolato-Liganden im Vergleich zum Thiolato-Liganden einen Tieffeld-Shift bewirken. Für eine Tris(selenolato)-*tert*-butylimidovanadium(V)-Verbindung würde man demnach ein ^{51}V -Signal bei $\delta > +500$ ppm erwarten. Die gefundene Resonanz von $\delta(^{51}\text{V}) = +734$ ppm steht damit im Einklang. Die Zuordnung dieses Signals zu einer zweikernigen, diamagnetischen Vanadium(IV)-Verbindung des Typs $[(\mu\text{-N}t\text{Bu})_2\text{V}_2(\text{SePh})_2\text{Cl}_2]$ bzw. $[(\mu\text{-N}t\text{Bu})_2\text{V}_2(\text{SePh})_4]$ erscheint wenig sinnvoll, da bereits der unsubstituierte Tetrachloro-Komplex $[(\mu\text{-N}t\text{Bu})_2\text{V}_2\text{Cl}_4]$ bei $\delta(^{51}\text{V}) = +1003$ ppm in Resonanz tritt^[49]. Entsprechende Selenolato-Verbindungen sollten aufgrund der inversen Abhängigkeit

der Metallabschirmung von der Elektronegativität der Liganden, die für solche Systeme gefunden wurde^[105], bei noch tieferem Feld erscheinen.

Die Bildung eines Tris(phenylselenolato)-*tert*-butylimidovanadium(V)-Komplexes **75** würde auch die bisherigen Erkenntnisse bezüglich der Disproportionierungsneigung (Kapitel 3.4.1) bestätigen.

Trotz dieser Erkenntnisse ist die Zuordnung des Signals auf Verbindung **75** nur eine Vermutung. Aufgrund fehlender weiterer analytischer Daten kann eine sichere Charakterisierung nicht vorgenommen werden.

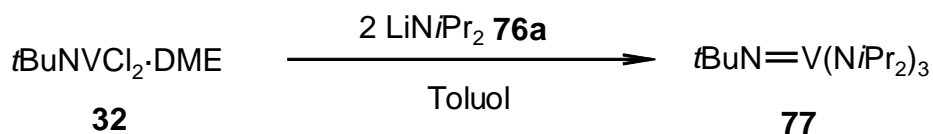
3.4.4 Umsetzungen mit Lithiumamiden

Tabellion setzte bereits zahlreiche Lithiumamide mit dem Dichlorid **32** um und erhielt sowohl entsprechende diamagnetische, zweikernige Vanadium(IV)-Verbindungen, als auch Vanadium(V)-Komplexe^[49]. In dieser Arbeit sollen weitere Amide zum Einsatz kommen.

3.4.4.1 Tris(di-*iso*-propylamido)-*tert*-butylimidovanadium(V)

3.4.4.1.1 Darstellung und Eigenschaften

Setzt man das DME-Addukt **32** bei tiefer Temperatur mit zwei Äquivalenten Lithium-di-*iso*-propylamid **76a** um, wird der Tris(amido)-Komplex **77** gebildet. Die beiden Edukte werden als toluolische Suspensionen bei -78°C vereinigt und mehrere Stunden gerührt. Nach Abtrennung des Unlöslichen kann Verbindung **77** als rotbrauner, viskoser Feststoff isoliert werden.



Die Konstitution des Tris(di-*iso*-propylamido)-*tert*-butylimidovanadium(V) **77** wird bereits durch die quantitative Bestimmung des Vanadium-Gehalts und die massenspektrometrischen Untersuchungen belegt. Der massenhöchste Peak ist mit einer Intensität von 33,2% der Molekülionenpeak.

Der in Pentan und Toluol leicht lösliche Komplex wird in einer Ausbeute von 42,8% erhalten. Da es sich auch in diesem Fall um eine Disproportionierung handelt, wäre die theoretisch maximale Ausbeute 50%. Ein entsprechendes zweites Disproportionierungsprodukt wird nicht gefunden.

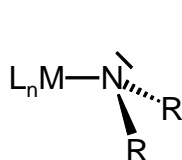
Bei **77** handelt es sich um einen Vertreter der erst kürzlich entdeckten Tris(amido)imidovanadium(V)-Komplexe^[49, 108]. Durch Umsetzung des $t\text{BuNVCl}_3$ **5** mit drei Äquivalenten Lithiumamid **76a** gelingt es nicht, Komplex **77** darzustellen^[109]. Es werden nicht alle Chloro-Liganden durch den Amido-Liganden substituiert.

3.4.4.1.2 NMR-Spektroskopie

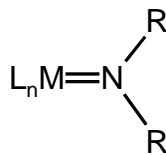
Im ^{51}V -NMR-Spektrum findet man ein Singulett bei $\delta = -272,0$ ppm mit einer Halbwertsbreite von $\Delta\nu_{1/2} = 270$ Hz. Die chemische Verschiebung liegt in einem für Trisamido-substituierte Imidovanadium-Komplexe typischen Bereich^[49] und bestätigt die Konstitution des vorliegenden Komplexes.

Im ^1H -NMR-Spektrum findet man vier Signale im Integrationsverhältnis 9:6:18:18, ein Singulett für die *tert*-Butylprotonen, ein breites nicht aufgelöstes Heptett für die CH-Protonen sowie zwei Dubletts für die Methylprotonen der *iso*-Propylgruppen. Die Nichtäquivalenz der *iso*-Propylgruppen an jedem Stickstoff-Atom ist zurückzuführen auf eine gehinderte Rotation der Amido-Liganden um die V-N(amido)-Bindung.

Ein Amido-Ligand kann als Einelektronen-Ligand (A) gegenüber einem 17VE-Übergangsmetallfragment oder als Dreielektronen-Ligand (B) gegenüber Fragmenten mit 15 oder weniger Elektronen auftreten:

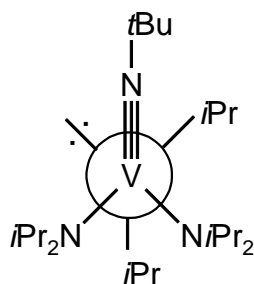


A (pyramidal)

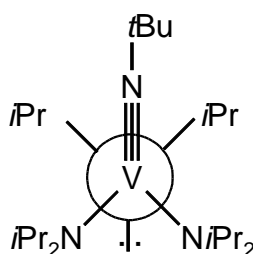


B (planar)

Die Nichtäquivalenz der *iso*-Propylgruppen in **77** läßt sich mit beiden Koordinationsformen erklären. Aus der Newman-Projektion ist ersichtlich, daß die *gauche*-Konformation unterschiedliche *iso*-Propylgruppen bedingt; die Planarität der N-Atome führt zum gleichen Ergebnis:



gauche



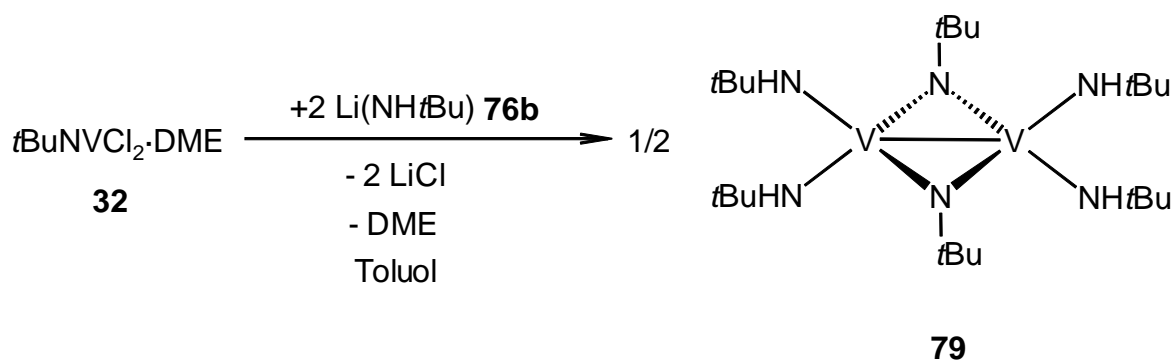
anti

Die Frage, ob in **77** Amido-Liganden mit pyramidalen (A) oder planaren (B) Geometrie der Stickstoffatome vorliegen, bleibt offen. In den strukturell untersuchten Amido-Komplexen *t*BuNVCp(NiPr₂)Cl und *t*BuNV(NPh)₃ wurde die Planarität der Amido-Stickstoffatome kristallographisch nachgewiesen^[29, 49]. Aus diesem Grund scheint für **77** die sp²-Hybridisierung des N-Atoms wahrscheinlich. Da in den bisherigen *tert*-Butylimidovanadium(V)-Verbindungen, unabhängig von den koordinierten Liganden, stets eine V-N(Imido)-Dreifachbindung gefunden wurde (9VE-Fragment), erreicht das Vanadiumatom in **77** vermutlich eine stabile 18VE-Konfiguration.

3.4.4.2 Tetrakis(*tert*-butylamido)bis(μ -*tert*-butylimido)divanadium(IV)

3.4.4.2.1 Darstellung und Eigenschaften

Die Umsetzung des DME-Addukts **32** mit zwei Äquivalenten des Lithiumamids $\text{LiNH}t\text{Bu}$ **76b** führt zur Bildung des dimeren, diamagnetischen Vanadium(IV)-Komplexes **79**.



Nach der Umsetzung der toluolischen Suspensionen der Edukte bei -78°C und Abtrennen des Unlöslichen kann der rotbraune, viskose Feststoff in einer nicht optimierten Ausbeute von 63% isoliert werden. Das Tetrakis(*tert*-butylamido)bis(μ -*tert*-butylimido)divanadium(IV) ist in Pentan schlecht, in Toluol und Diethylether gut löslich. Die Bestimmung des Vanadiumgehalts und die massenspektrometrischen Daten belegen die Konstitution dieses Vanadium(IV)-Komplexes.

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß sich **79** durch Substitution der Chloro-Liganden und nachfolgender Dimerisierung unter Freisetzung der Lewis-Base DME aus **32** bildet. Die bei Verwendung des Lithiumdi-*iso*-propylamids **76a** beobachtete Disproportionierung unterbleibt vollständig (^{51}V -NMR-Kontrolle!). **79** ist der erste Vertreter der Tetrakis(amido)di(imido)divanadium(IV)-Komplexe [(μ -

$\text{NtBu})_2\text{V}_2(\text{NR}_2)_4]$. Bei den bisher bekannten Komplexen des Typs $[(\mu\text{-NtBu})_2\text{V}_2(\text{NR}_2)_2\text{Cl}_2]$ gelang es nicht, die Chloro-Liganden vollständig zu substituieren. Als Ursache wird die sterische Abschirmung der Vanadium-Zentren durch die raumbeanspruchenden Silyl- und *tert*-Butyl-Gruppen der Amide diskutiert^[49].

Obwohl es sich um eine Vanadium(IV)-Verbindung handelt, besitzt **79** zweifelsfrei diamagnetisches Verhalten. Diese Eigenschaft kann sowohl durch eine direkte Metall-Metall-Wechselwirkung als auch durch einen Superaustausch der zwei ungepaarten d^1 -Elektronen über die verbrückenden Imido-Liganden unter Spinpaarung verursacht werden. Kristallographische Untersuchungen am System $[(\mu\text{-NtBu})_2\text{V}_2]^{4+}$ belegen, daß bis auf eine Ausnahme^[55] eine Vanadium-Vanadium-Bindung Ursache für den Diamagnetismus ist. Diese unterschiedlichen Bindungsverhältnisse spiegeln sich in verschiedenen ^{51}V -NMR-Resonanzen wieder, die helfen, eine sichere Charakterisierung der Verbindungen vorzunehmen.

3.4.4.2.2 NMR-Spektroskopie

Die ^{51}V -NMR-Daten stehen im Einklang mit den bisherigen Erkenntnissen zur chemischen Verschiebung in zweikernigen Vanadium(d^1)-Verbindungen mit Metall-Metall-Bindung. Verbindung **79** tritt bei $\delta(^{51}\text{V}) = +497,0$ ($\Delta\nu_{1/2} = 430$ Hz) in Resonanz. Die Amido-Substituenten verursachen damit erwartungsgemäß einen Hochfeldshift, der jedoch deutlich schwächer ist als bei Alkoxo-Liganden^[105].

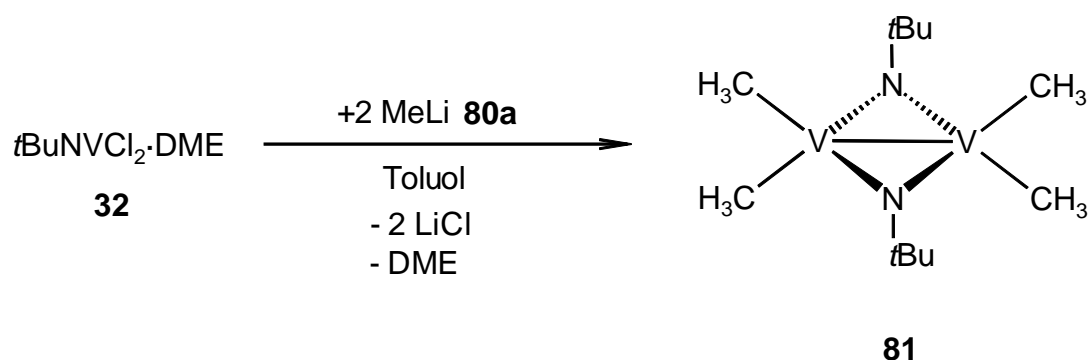
Im ^1H -NMR-Spektrum werden für die Amido-Gruppen zwei Signale detektiert, was die hohe Symmetrie des Moleküls dokumentiert. Bei $\delta = 1,17$ ppm treten die 36 Protonen der Amido-*tert*-butyl-Gruppen als Singulett in Resonanz. Die entsprechenden Amido-Protonen werden bei $\delta = 9,1$ ppm als breites Signal detektiert. Bei $\delta = 1,92$ ppm erscheint die *tert*-Butyl-Gruppe des Imidoliganden.

3.4.5 Umsetzungen mit Lithiumalkylen

Die Darstellung des $t\text{BuNVCl}_2\cdot\text{DME}$ **32** ermöglichte den Zugang zu neuen zweikernigen Vanadium(IV)-Komplexen. Ist eine die Chemie der Lithiumamide und –alkoxide auch auf Lithiumalkyle übertragbar?

3.4.5.1 Bis(μ -*tert*-butylimido)tetramethyldivanadium(IV)

Setzt man das Dichlorid **32** in deuteriertem Toluol bei -78°C mit zwei Äquivalenten Methyllithium **80a** (1,6 M in Diethylether) um, so erhält man selektiv den zweikernigen Vanadium(IV)-Komplex **81**.



Die bei Raumtemperatur nur kurzzeitig stabile Verbindung **81** kann aufgrund von Zersetzung (σ -Vanadium-Organyle haben nur eine geringe thermische Stabilität^[25]) jedoch nicht isoliert werden. Um sowohl eine ^{51}V - als auch eine ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung vorzunehmen, wurde die Umsetzung in deuteriertem Lösungsmittel durchgeführt.

Die ^{51}V -NMR-Resonanz bei $\delta = +1604 \text{ ppm}$ ($\Delta\nu_{1/2} = 130 \text{ Hz}$) bestätigt den Strukturvorschlag. Der Vergleich der chemischen Verschiebung dieses Singulets mit der Neopentyl-Verbindung $[(\mu\text{-N}t\text{Bu})_2\text{V}_2(\text{neop})_4]$ ($\delta = +1474 \text{ ppm}$)^[59] zeigt die Analogie dieser beiden Komplexe und belegt das Vorliegen von Komplex **81**. Die

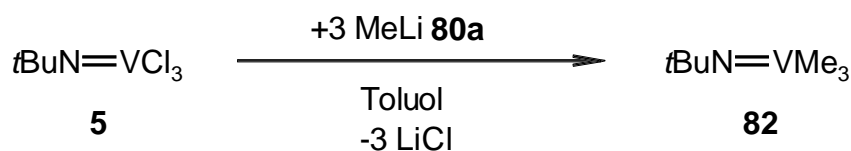
chemische Verschiebung des Komplexes $[(\mu\text{-N}t\text{Bu})_2\text{V}_2(\text{NR}_2)_2\text{Me}_2]$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3$; $\delta = +1291 \text{ ppm}$)^[105] steht ebenfalls im Einklang mit diesem Ergebnis.

Im ^1H -NMR-Spektrum kann **81** lediglich ein Singulett zugeordnet werden. Während die *tert*-Butyl-Gruppe bei $\delta = 1,46 \text{ ppm}$ in Resonanz tritt, kann das erwartete Singulett der vier äquivalenten Methylgruppen nicht detektiert werden. Grund hierfür ist eine Signalüberlappung mit dem Diethylether, der nicht vollständig aus der Reaktionslösung zu entfernen ist.

Ändert man die Stöchiometrie der Reaktion, geht die Selektivität verloren. Bei der äquimolaren Umsetzung der beiden Edukte werden in der Reaktionslösung neben dem ^{51}V -NMR-Signal von Verbindung **81** weitere Signale ($\delta = +867, +402 \text{ ppm}$) detektiert. Da auch in diesem Fall eine Isolierung von Verbindungen aufgrund von Zersetzung scheitert, ist eine Charakterisierung nicht möglich. Lediglich das Signal bei $\delta(^{51}\text{V}) = +867,3 \text{ ppm}$ kann durch parallel durchgeführte Experimente (Kapitel 3.4.5.1.1) dem Trimethyl-*tert*-butylimidovanadium(V) **82** zugeordnet werden. Neben der Bildung des zweikernigen Vanadium(IV)-Komplexes wird in diesem Fall auch eine Disproportionierung beobachtet.

3.4.5.1.1 Trimethyl-*tert*-butyl-imidovanadium(V)

Die Reaktion von drei Äquivalenten Methyllithium **80a** mit $t\text{BuNVCl}_3$ **5** liefert die Trimethylvanadium(V)-Verbindung **82**.

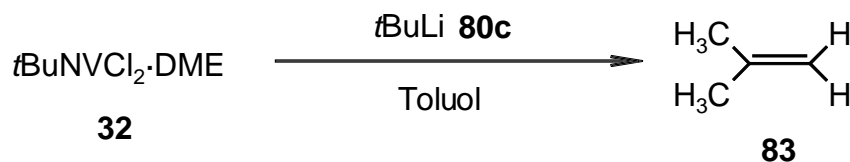


Zwar scheitert auch in diesem Fall eine Isolierung aufgrund der thermischen Instabilität, jedoch wird in der Reaktionslösung ein 1:1:1-Triplett bei $\delta(^{51}\text{V}) = +867,3 \text{ ppm}$ ($^1J_{\text{VN}} = 81,4 \text{ Hz}$) gefunden. Das Signal liegt im typischen Bereich für Trialkyl-*tert*-butylimidovanadium(V)-Komplexe^[25, 59] und kann deshalb Verbindung **82** zugeordnet werden. Zusätzliches Merkmal ist die Aufspaltung durch die ^{51}V - ^{14}N -Kopplung, die vorrangig bei Komplexen mit hoher Symmetrie (drei gleiche Substituenten in $t\text{BuNVL}_3$) sichtbar wird.

3.4.5.2 Umsetzungen mit *n*-Butyllithium und *tert*-Butyllithium

Setzt man das Dichlorid **32** bei -78°C mit einem bzw. zwei Äquivalenten *n*-Butyl- **80b** oder *tert*-Butyllithium **80c** um, so lassen sich keine vanadiumhaltigen Produkte NMR- oder massenspektroskopisch nachweisen. Bei Alkyliganden mit β -ständigen Wasserstoffatomen wie der *n*- und *tert*-Butyl-Gruppe besteht die Möglichkeit der Zersetzung durch β -H-Eliminierung^[1]. Preuss konnte nachweisen, daß ein primär gebildetes $t\text{BuNVCp}(t\text{Bu})(Ot\text{Bu})$ unter β -Eliminierung von Isobuten zerfällt^[55].

Exemplarisch wird für die Umsetzung mit *tert*-Butyllithium **80c** das durch β -Eliminierung gebildete 2-Methylprop-1-en **83** nachgewiesen. Dazu wurde das bei Raumtemperatur gasförmige Olefin in -10°C kaltes CCl_4 geleitet und mittels ^1H -NMR-Spektroskopie durch Literaturvergleich^[110] charakterisiert.

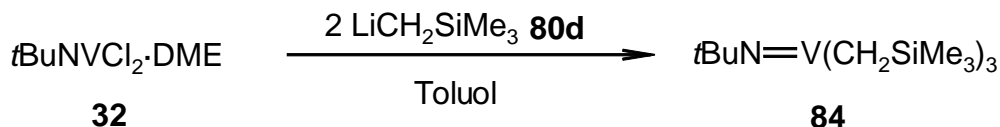


Der Nachweis des β -Eliminierungsprodukts **83** deutet darauf hin, daß primär eine Substitution der Chloro-Liganden durch die Alkylgruppen stattfindet; die thermische Instabilität des entsprechenden Reaktionsprodukts verhinderte jedoch einen Nachweis dieses Intermediats.

3.4.5.3 Tris(trimethylsilylmethyl)-*tert*-butylimidovanadium(V)

Die Verwendung von Lithiumalkylen ohne β -H-Atome scheint eher geeignet, stabile Produkte zu isolieren und charakterisieren.

Tatsächlich wird bei der Umsetzung des Dichlorids **32** mit zwei Äquivalenten (Trimethylsilyl)methylolithium **80d** bei -78°C in Toluol selektiv eine Vanadium(V)-Verbindung **84** gebildet, die sich nach der Abtrennung des Unlöslichen in einer nicht optimierten Ausbeute von 30% isolieren läßt.



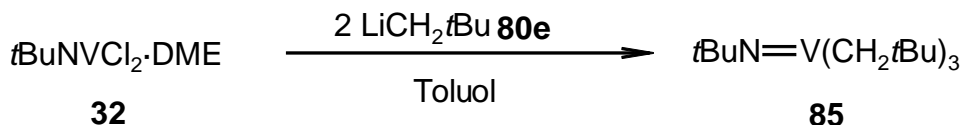
Bereits die ^{51}V -NMR-Spektroskopie läßt eine Charakterisierung des Produkts zu. Das Triplet bei $\delta = +877,9$ ppm ($^1J_{\text{VN}} = 86,8$ Hz) kann dem bereits bekannten und durch Substitution der Chloro-Liganden in $t\text{BuNVCl}_3$ **5** zugänglichen Tris(trimethylsilylmethyl)-*tert*-butylimidovanadium(V) **84** zugeordnet werden^[25]. Im Gegensatz zur bisherigen Synthese, wird **84** erstmals eine reine Verbindung erhalten.

Da es sich in diesem Fall wieder um eine Disproportionierungsreaktion einer primär gebildeten Vanadium(IV)-Verbindung handelt, ist die Ausbeute von $\leq 50\%$ nachvollziehbar. Die entsprechende Vanadium(III)-Verbindung $t\text{BuNV}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)$ wird im Rückstand nicht gefunden.

Bei der äquimolaren Reaktion der beiden Edukte **32** und **80d** geht wie schon bei Umsetzungen mit Methyllithium **80a** (Kapitel 3.4.5.1) und LiOiPr **67b**^[49] die Selektivität verloren. Zwar wird als Hauptprodukt erneut das Disproportionierungsprodukt **84** erhalten, jedoch werden noch zwei weitere Peaks im ⁵¹V-NMR-Spektrum bei $\delta = 716$ ppm und $\delta = 385$ ppm detektiert. Eine Identifizierung dieser Nebenprodukte ist nicht möglich.

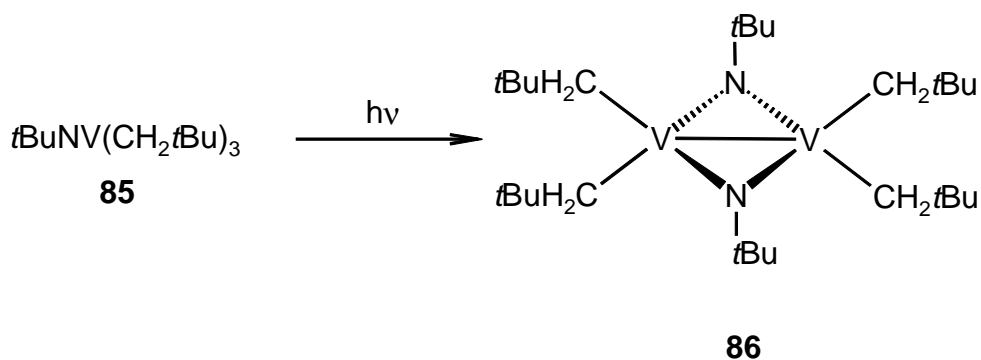
3.4.5.4 Tris(neopentyl)-*tert*-butylimidovanadium(V)

Auch die Reaktion des Lithiumneopentyls **80e** mit dem DME-Addukt **32** führt zu einer Disproportionierung. Die Umsetzung wird bei -78°C in Toluol durchgeführt. Nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird aus der Reaktionslösung nach Abtrennung des Unlöslichen und Entfernen des Lösungsmittels ein gelbbrauner Feststoff erhalten. Bereits die ⁵¹V-NMR-spektroskopische Untersuchung lässt die Charakterisierung des Feststoffs zu. Das Triplett bei $\delta = +879$ ppm ($^1J_{\text{VN}} = 90$ Hz) kann dem durch Substitution der Chloro-Liganden in *t*BuNVCl₃ **5** zugänglichen Tris(neopentyl)-*tert*-butylimidovanadium(V) **85** zugeordnet werden^[59].

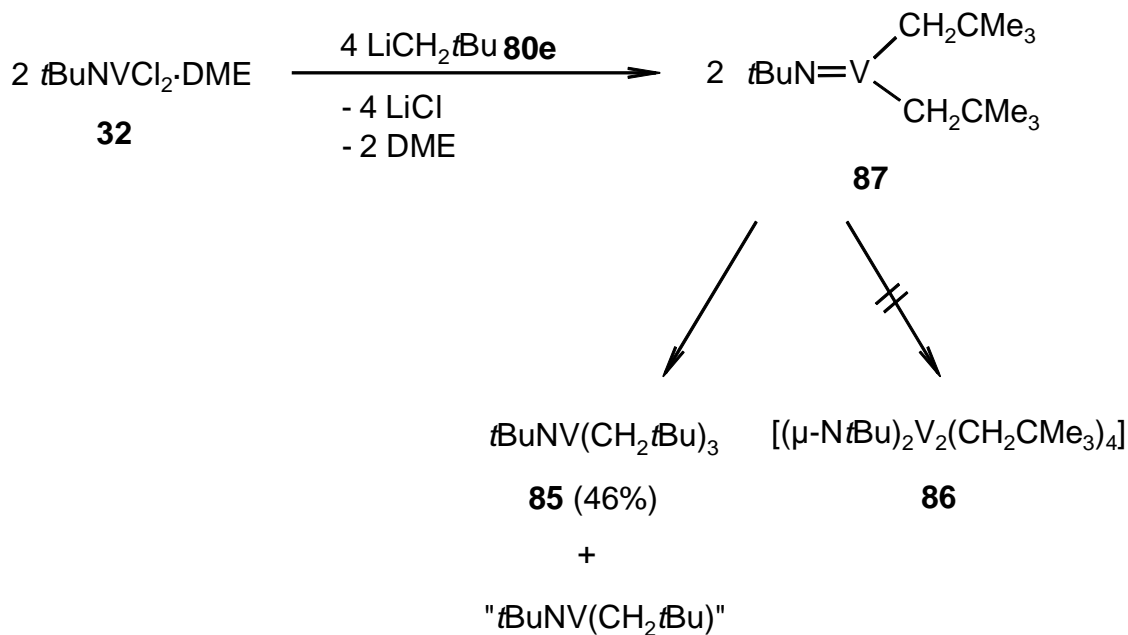


Die ¹H-NMR-Daten des Produkts bestätigen die Zuordnung ebenfalls durch Literatur-Vergleich^[59]. Die Ausbeute an **85** beträgt 46%; das entsprechende Disproportionierungsprodukt kann nicht nachgewiesen werden.

Die beobachtete Disproportionierung überrascht insofern, da die Vanadium(IV)-Verbindung [(μ -N*t*Bu)₂V₂(CH₂Me₃)₄] auf anderem Weg zugänglich und stabil ist. Das Tetrakis(neopentyl)bis(μ -*tert*-butylimido)divanadium(IV) **86** lässt sich durch Photolyse von **85** generieren^[59].

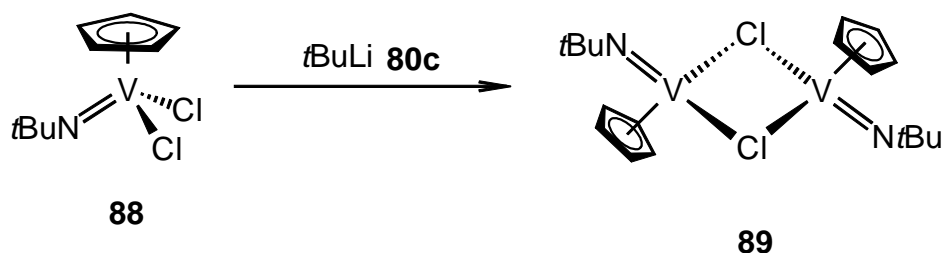


Diese Beobachtungen bestätigen die Annahme, daß die Disproportionierung auf der Stufe einer intermediären monomeren Vanadium(IV)-Verbindung stattfindet. Würde vor einer Disproportionierung zunächst eine Dimerisierung eintreten, hätte in diesem Fall der stabile zweikernige Vanadium(IV)-Komplex **86** gefunden werden müssen.



3.4.6 Umsetzungen mit Cyclopentadienyllithium

Preuss fand bei der Umsetzung des $t\text{BuNVCpCl}_2$ **88** mit einem Äquivalent Lithium-*tert*-butyl **80c** den durch Reduktion gebildeten, zweikernigen Imidovanadium(IV)-Komplex $[(\mu\text{-Cl})_2\text{V}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{N}t\text{Bu})_2]$ **89**^[55].

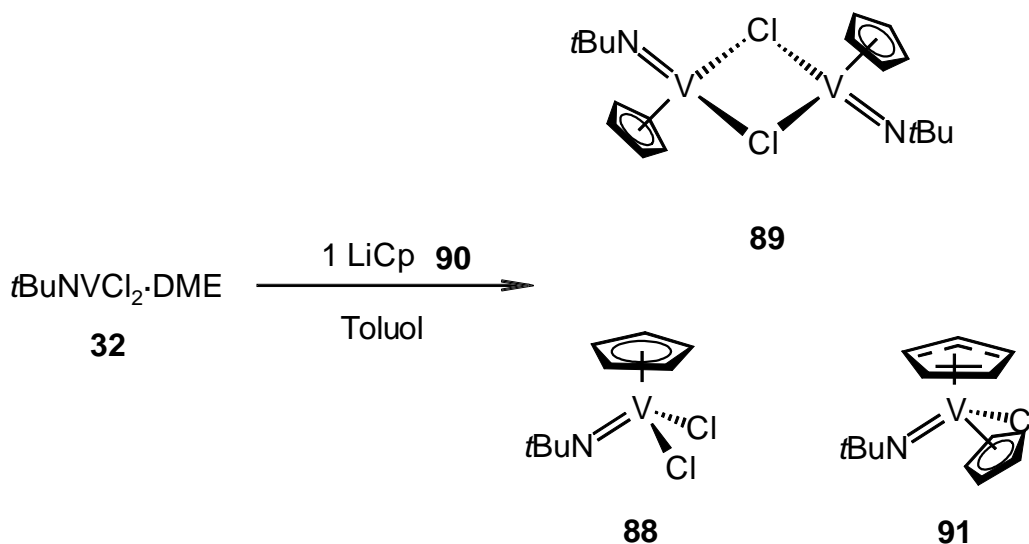


Diese paramagnetische Verbindung zeichnet sich durch ihre hohe Stabilität aus; eine Zersetzung erfolgt erst überhalb 200°C. Im Gegensatz zu den bisher erwähnten zweikernigen Imidovanadium(IV)-Komplexen erfolgt die Verbrückung der Vanadium-Atome in **89** über die Chloro-Liganden. Strukturelle Untersuchungen zeigen, daß keine Metall-Metall-Einfachbindung vorliegt.

Angeichts der Existenz dieser stabilen Verbindung stellt sich die Frage, ob **89** auch durch die Reaktion der Vanadium(IV)-Verbindung $t\text{BuNVC}_2\text{Cl}_2\cdot\text{DME}$ **32** mit Cyclopentadienyllithium **90** zugänglich ist.

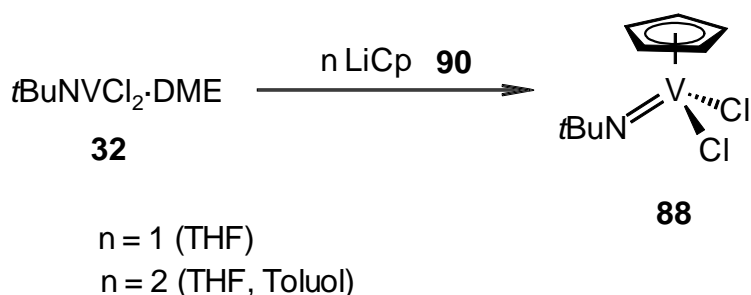
Tatsächlich kann bei der äquimolaren Umsetzung einer toluolischen Suspension des Dichlorids **32** mit LiCp **90** massenspektrometrisch **89** im isolierten Feststoff nachgewiesen werden. Das ^{51}V -NMR-Spektrum zeigt zusätzlich zwei Singuletts bei $\delta = -456$ und -727 ppm. Diese beiden Signale werden $t\text{BuNVCpCl}_2$ **88**^[26] und $t\text{BuNVCp}_2\text{Cl}$ **91** zugeordnet. Die Bis-Cyclopentadienyl-Verbindung **91** ist bisher unbekannt, aber auf anderem Weg zugänglich und kann durch den Vergleich der ^{51}V -NMR-Signale im Produktgemisch identifiziert werden (Kapitel 3.4.6.1.). Eine quantitative Aussage zum Produktverhältnis kann aufgrund fehlgeschlagener

Trennungsversuche nicht vorgenommen werden. Im Massenspektrum des isolierten Feststoffs werden die Molekülionenpeaks der Verbindungen **89** und **88** gefunden.

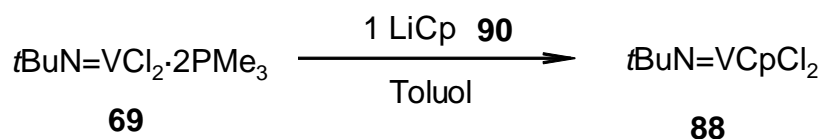


Neben der Bildung des stabilen Vanadium(IV)-Komplexes **89** wird auch eine Disproportionierung als Konkurrenzreaktion zur Dimerisierung beobachtet. Erstmals bei dieser Reaktion treten mit **88** und **91** zwei verschiedene Disproportionierungsprodukte des Vanadium(V) auf. Entsprechende Vanadium(III)-Verbindungen können nicht nachgewiesen werden.

Die Reaktionsführung in THF führte zu einer Veränderung des Produktbilds. Es erfolgt eine selektive Bildung von $t\text{BuNVCpCl}_2$ **88**. Wie schon in allen anderen untersuchten Fällen wird die Disproportionierung in Anwesenheit der Lewis-Base THF begünstigt, was auf eine Komplexierung eines monomeren Vanadium(IV)-Intermediats und die daraus resultierende Unterdrückung der Dimerisierung zurückgeführt wird. Dieselben Beobachtungen werden bei den Umsetzungen mit zwei Äquivalenten LiCp **90** gemacht. Die Suche nach dem formalen Vanadium(III)-Disproportionierungsprodukt „ $t\text{BuNVCp}$ “ bleibt erfolglos.

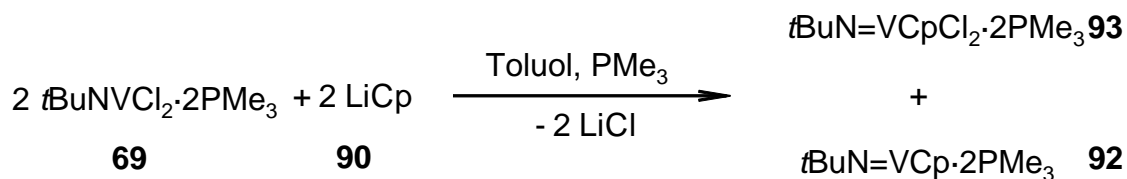


Auch der Einsatz des PMe_3 -Addukts **69** im Verhältnis 1:1 führt selektiv zu **88**:



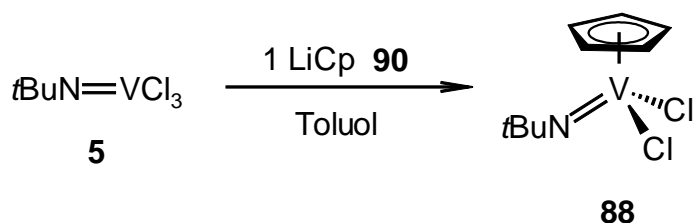
Wird die Reaktion in Gegenwart von überschüssigem Trimethylphosphan durchgeführt und der unlösliche, ockerfarbene Niederschlag abgetrennt, so läßt sich in der Reaktionslösung ^{51}V - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch als einzige diamagnetische Vanadiumverbindung der Vanadium(III)-Komplex $t\text{BuN}=\text{VCp} \cdot \text{PMe}_3$ **92**^[111] nachweisen. Die massenspektroskopische Untersuchung des Niederschlags liefert das Massenspektrum von **88**^[112] und PMe_3 . Parallel durchgeführte Untersuchungen zeigen, daß **88** mit überschüssigem Trimethylphosphan zu einem gelben, unlöslichen Addukt $t\text{BuNVCpCl}_2 \cdot \text{PMe}_3$ reagiert^[113]. Die Aufnahme des Massenspektrums erfolgt bei 220°C; unter diesen Bedingungen kommt es zur thermischen Abspaltung des Trimethylphosphans und als massenhöchster Peak wird das Molekülion von **88** gefunden.

Auf diesem Weg gelingt erstmals der vollständige Nachweis der Disproportionierung der eingesetzten Vanadium(IV)-Verbindung durch Identifizierung der gebildeten Vanadium(III)- und Vanadium(V)-Verbindung:



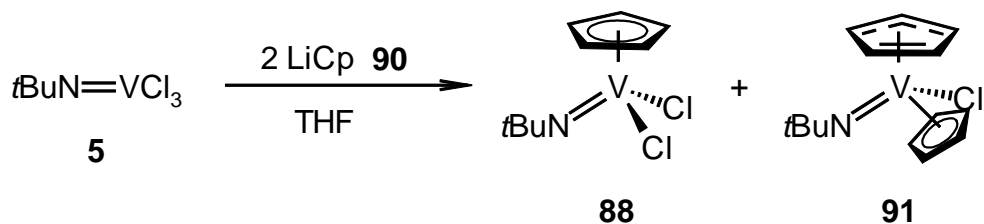
3.4.6.1 Reaktionen des Cyclopentadienyllithium mit *tert*-Butylimidovanadium(V)trichlorid

Die äquimolare Reaktion des LiCp **90** mit einer toluolischen Lösung von *t*BuNVCl₃ **5** führt zu der stabilen Verbindung Dichloro-(η^5 -cyclopentadienyl)-*tert*-butylimidovanadium(V) **88**. Durch den η^5 -gebundenen Cp-Liganden handelt es sich hierbei um einen 16-Valenzelektronen-Komplex^[26].



Versuche, einen zweiten Cp-Liganden durch Substitution einzuführen, resultierten lediglich in einer Reduktion des Vanadium(V). Es konnten keine Vanadium-Verbindungen identifiziert werden^[33].

Zur sicheren Identifizierung des bei der Reaktion von *t*BuNVCl₂·DME **32** mit LiCp **90** im Produktgemisch auftretenden Komplexes **91** soll durch Variation des Lösungsmittels versucht werden, einen weiteren Cp-Liganden in Verbindung **88** einzuführen. Hierfür werden zwei Äquivalente **90** mit *t*BuNVCl₃ **5** in THF bei -78°C zur Reaktion gebracht.



Wie die ⁵¹V-NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung zeigt, wird neben dem Dichlorid **88** eine weitere Verbindung gebildet, die bei $\delta = -727$ ppm in

Resonanz tritt. Die Einführung eines zweiten Cp-Liganden erfolgt demnach nicht quantitativ. Eine Erhöhung der Reaktionszeit ändert nicht das Produktbild; das Refluxieren der Reaktionslösung resultiert in Zersetzung. Die Auftrennung des Produktgemisches gelingt nicht, weshalb die Charakterisierung nicht anhand der reinen Verbindung vorgenommen wird.

Die massenspektrometrische Untersuchung des Produktgemisches zeigt die beiden Molekülionenpeaks der Verbindungen **88** und **91** und belegt somit die Zusammensetzung der Bis(cyclopentadienyl)-Verbindung **91**.

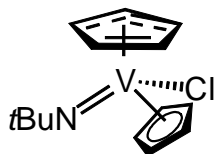
Im ^1H -NMR-Spektrum werden fünf Signale gefunden. Die beiden Singulets bei $\delta = 6,03$ und $\delta = 1,01$ ppm werden durch Literaturvergleich^[78] dem $t\text{BuNV}(\eta^5\text{-Cp})\text{Cl}_2$ **88** zugeordnet. Für Verbindung **91** werden ein Singulett bei $\delta = 1,04$ ppm für die *tert*-Butyl-Gruppe sowie zwei Singulets bei $\delta = 6,16$ und $6,17$ ppm gefunden, die den beiden Cyclopentadienyl-Liganden zugeordnet werden können. Demnach handelt es sich um zwei nicht äquivalente Liganden unterschiedlicher Haptizität; eine η^5 -Koordination beider Cp-Liganden kann damit ausgeschlossen werden. Tieftemperaturmessungen (220K, C_7D_8) liefern keine weiteren Erkenntnisse; die Diskussion bezüglich der Haptizität erfolgt auf Basis der ^{51}V -NMR-Spektroskopie.

Das Signal bei $\delta = -727$ ppm wird Komplex **91** zugeordnet. Damit ist es bezüglich $t\text{BuNVCpCl}_2$ **88** ($\delta = -457$ ppm) um 270 ppm hochfeldverschoben. Eine η^1 -Koordination der Cp-Liganden kann damit ausgeschlossen werden. Alkyl-Gruppen bewirken als weiche, polarisierbare Liganden eine beträchtliche Tieffeldverschiebung im ^{51}V -NMR-Spektrum^[25]. Ein $\sigma(\eta^1)$ -koordinierter Cyclopentadienyl-Ligand würde wie andere Alkyl-Gruppen den ^{51}V -Kern stark abschirmen, wie dies auch im konkreten Fall für $t\text{BuNV}(\eta^5\text{-Cp})(\eta^1\text{-Cp})(\text{OtBu})$ beobachtet wird^[78] (vgl. Tabelle 5). Analoge Beobachtungen werden für Amido- und Indenyl-substituierte η^5 -Cyclopentadienyl-*tert*-butylimidovanadium(V)-Komplexe gemacht^[78, 132].

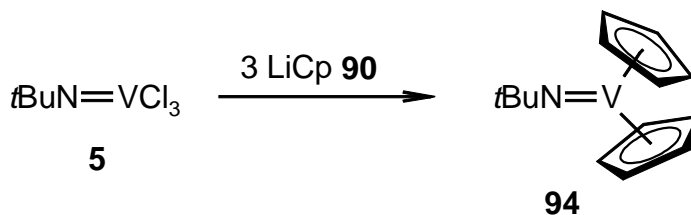
Tabelle 5 ^{51}V -NMR-Spektren (C_6D_6 , RT)

Verbindung	δ [ppm]	$\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]	Literatur
$t\text{BuNV}(\eta^5\text{-Cp})(\eta^3\text{-Cp})\text{Cl}$ 91	-727	400	hier
zum Vergleich:			
$t\text{BuNV}(\eta^5\text{-Cp})(\text{OtBu})_2$	-904	350	[26]
$t\text{BuNV}(\eta^5\text{-Cp})\text{Cl}(\text{OtBu})$	-763	400	[26]
$t\text{BuNV}(\text{OtBu})_3$	-751	275	[117]
$t\text{BuNV}(\eta^5\text{-Cp})(\eta^1\text{-Cp})(\text{OtBu})$	-661	400	[78]
$t\text{BuNV}(\eta^5\text{-Cp})\text{Cl}_2$	-457	400	[26]

Aufgrund der Tieffeldverschiebung des Signals kommen demnach nur abschirmende Mehr-Elektronen-Liganden ($\eta^5\text{-Cp}$ bzw. $\eta^3\text{-Cp}$) in Frage. Eine η^5 -Koordination beider Cp-Liganden kann aufgrund des ^1H -NMR-Spektrums ausgeschlossen werden. Demnach handelt es sich bei Komplex **91** vermutlich um den 18-Valenzelektronen-Komplex Chloro(η^5 -cyclopentadienyl)(η^3 -cyclopentadienyl)-*tert*-butylimidovanadium(V).

**91**

Versuche, eine vollständige Substitution zweier Chloro-Liganden durch Einsatz eines Überschusses an LiCp **90** zu erreichen, sind nicht erfolgreich. Statt einer quantitativen Bildung des Biscyclopentadienyl-Komplexes **91** tritt Reduktion ein. Die Reaktion dreier Äquivalente **90** mit $t\text{BuNVCl}_3$ **5** in THF führt zur Bildung des paramagnetischen Biscyclopentadienyl-*tert*-butylimidovanadium(IV) **94**.



Nach der Abtrennung des Unlöslichen und Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum, kann am Hochvakuum das farblose Oxidationsprodukt 1,1'-Dicyclopentadienyl aus dem Produktgemisch entfernt werden. Die Bestimmung des Vanadium-Gehalts der zurückbleibenden Verbindung **94** bestätigt deren Zusammensetzung. Eine kryoskopische Molmassenbestimmung zeigt, daß **94** in benzolischer Lösung monomer vorliegt. Im Massenspektrum wird dagegen der massenhöchste Peak für das Dimere $[t\text{BuNVCp}_2]_2$ mit einer Intensität von 41,9% gefunden. Der Peak des Monomers wird mit einer Intensität von 1,9% detektiert.

Wiberg gelang es, eine Kristallstrukturanalyse des analogen $\text{Cp}_2\text{V}=\text{NSiMe}_3$ durchzuführen, die die monomere Struktur und die η^5 -Haptizität beider Cp-Liganden bestätigt^[114].

3.4.7 Fazit

Zusammen mit den bisherigen Ergebnissen^[49, 105] und den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen lassen sich einige Erkenntnisse bezüglich der Substitutionschemie des *tert*-Butylimidodichlorovanadium(IV) gewinnen.

Die Umsetzungen mit Lineop **80e** belegen, daß die in vielen Fällen auftretende Disproportionierung auf der Stufe einer monomeren Vanadium(IV)-Verbindung eintritt (Kapitel 3.4.5.4).

Die Konkurrenz zwischen Disproportionierung und Dimerisierung der vierwertigen Intermediate wird durch die Wahl der Substituenten beeinflusst. Der Übergang von

sterisch wenig aufwendigen Alkoxo-/Aryloxo-Liganden zu voluminösen Liganden dieser Art verändert das Produktbild. Im letzteren Fall kann keine dimere Vanadium(IV)-Verbindung nachgewiesen werden. Zum selben Ergebnis kommt man beim Übergang von Alkoxo- zu Thiolato-, von Amido- zu Phosphanido- und von Methyl- zu sterisch aufwendigeren Alkyl-Liganden. Es zeichnet sich der Trend ab, daß voluminöse Liganden die Disproportionierung fördern, während kleineren Gruppen die Dimerisierung ermöglichen.

Die Anwesenheit von Lewis-Basen in der Reaktionslösung beeinflusst ebenfalls das Produktbild. So wurde in jedem untersuchten Fall bei Anwesenheit von PMe_3 oder THF eine selektive Disproportionierung beobachtet, während ohne diese Basen in einigen Fällen eine Dimerisierung der intermediären Vanadium(IV)-Monomere eintritt. Eine mögliche Erklärung für diesen Befund ist eine Erhöhung der Koordinationszahl des Intermediats durch Komplexierung. Die hieraus resultierende koordinative Sättigung läßt die Disproportionierung gegenüber der Dimerisierung bevorzugt eintreten.

Mit der Detektion der Imidovanadium(III)-Verbindung $t\text{BuNVCp}\cdot 2\text{PMe}_3$ **92** gelang es erstmals, die aus der Disproportionierung resultierende Vanadium(III)-Verbindung nachzuweisen.

4 NMR-Spektroskopie

4.1 ^{51}V -NMR-Spektroskopie

Die ^{51}V -NMR-Spektroskopie kann zur diagnostischen Untersuchung der elektronischen Umgebung des Metall-Kerns in diamagnetischen Vanadium-Komplexen benutzt werden. Bei Vanadium(d^0)-Komplexen beobachtet man die sogenannte inverse Abhängigkeit der Metallabschirmung von der Elektronegativität der Liganden^[115, 116].

Mit *Tabellions* Arbeiten zu Imidovanadium(IV)-Komplexen konnten diese Erkenntnisse auch auf zweikernige, diamagnetische d^1 -Komplexe übertragen werden. Die „inverse Abhängigkeit“ wird auch bei diesen Systemen beobachtet, jedoch sind die Signale der Vanadium(IV)-Verbindungen $[(\mu\text{-NtBu})_2\text{V}_2\text{L}_4]$ gegenüber $t\text{BuN=VL}_3$ extrem tieffeldverschoben (600 - 1000 ppm)^[105]. Die starke Entschirmung steht nach Untersuchungen an Vanadium(V)-Verbindungen^[26, 27, 59, 117] nicht im Einklang mit dem Entschirmungspotential der Liganden.

Teuben führt diese drastische Entschirmung des ^{51}V -Kerns auf die direkte Metall-Metall-Bindung in den dimeren Vanadium(IV)-Komplexen zurück, in der jeder Vanadium-Kern als starker σ -Donor fungiert. Mit dem intermediär beobachtbaren $[(\mu\text{-NtBu})_2\text{V}_2\text{Cl}_4]$ ^[49] wurde eine Standard-Verbindung gefunden, die den Vergleich unterschiedlicher Substituenteneinflüsse an diesem System ermöglicht.

Mit den in dieser Arbeit vorgestellten Vanadium-Verbindungen können die Kenntnisse sowohl im Bereich der d^0 -, als auch der d^1 -Systeme ergänzt werden.

Tabelle 6 ⁵¹V-NMR-spektroskopische Daten von Vanadium(V)-Komplexen

Verbindung		δ [ppm]	$\Delta\nu_{1/2}$ bzw. $^1J_{VN}$ [Hz]	LM	Literatur
<i>t</i> BuNVCl ₃	5	+8	315	C ₆ D ₆	[6]
neopNVCl ₃	33a	+51	500	C ₆ D ₆	hier
<i>n</i> PrNVCl ₃	33b	+37	350	C ₆ D ₆	hier
cyclcohexNVCl ₃	33c	+39	800	C ₆ D ₆	hier
Ph ₃ CNVCl ₃	33d	+48	730	C ₆ D ₆	hier
<i>t</i> BuSiNVCl ₃		+50	370	C ₆ D ₆	[13]
1-AdNVCl ₃		+43	342	C ₆ D ₆	[10]
<i>i</i> PrNVCl ₃		+21	350	C ₆ D ₆	[16]
TmsNVCl ₃	14	+15	240	CDCl ₃	[9]
TmsNV(OMe)Cl ₂	34	-281	110	C ₆ D ₆	hier
TmsNV(OPh)Cl ₂	35	-170	160	C ₆ D ₆	hier
TmsNV(O <i>t</i> Bu) ₃	36	-696	150	C ₆ D ₆	hier
HNVC ₃	37	+4	110	C ₆ D ₆	hier
HNVC(O <i>t</i> Bu) ₃	42	-693	195	C ₆ D ₆	hier
[PyH] ⁺ [NVCl ₃] ⁻	41	-35	440	py	hier
[<i>t</i> BuNVCl ₃] ₂ ·tetraglyme	57	+64	1150	C ₆ D ₆	hier
<i>t</i> BuNV(O <i>t</i> Bu) ₃		-751	275	C ₆ D ₆	[117]
<i>t</i> BuNV(<i>S</i> <i>t</i> Bu) ₃	73a	+442	$^1J_{VN} = 89$	C ₆ D ₆	[23]
<i>t</i> BuNV(<i>S</i> <i>p</i> -Tol) ₃	73b	+372	$^1J_{VN} = 112$	C ₆ D ₆	hier
<i>t</i> BuNV(SePh) ₃	75	+734	270	C ₇ H ₈ /C ₆ D ₆	hier
<i>t</i> BuNV(NPh ₂) ₃		-219	$^1J_{VN} = 101$	C ₆ D ₆	[49]
<i>t</i> BuNV(NiPr ₂) ₃	77	-272	230	C ₆ D ₆	hier
<i>t</i> BuNV(PTms ₂) ₃		875	$^1J_{VN} = 96$ $^1J_{VP} = 255$	C ₇ H ₈	[107]
<i>t</i> BuNVMe ₃	82	+867	$^1J_{VN} = 81$	C ₇ H ₈ /C ₆ D ₆	hier
<i>t</i> BuNV(neop) ₃	85	+879	$^1J_{VN} = 90$	C ₆ D ₆	[59]
<i>t</i> BuNV(η^5 -Cp)Cl ₂	88	-456	240	C ₆ D ₆	[26]
<i>t</i> BuNV(η^5 -Cp)(η^3 -Cp)Cl	91	-727	280	C ₆ D ₆	hier

Die chemischen Verschiebungen der Alkylimidovanadium(V)trichloride liegen in einem engen Bereich zwischen $\delta(^{51}\text{V}) = +8$ und $+51$ ppm. Elektronische und sterische Effekte beeinflussen die Abschirmung der ^{51}V -Kerne, wobei beide Effekte sich kompensieren können, wie die nahezu identischen δ -Werte von HNVC_3H_7 **37** und $t\text{BuNVCl}_3$ **5** zeigen. Infolge des starken +I-Effektes der *tert*-Butylgruppe sollte der *tert*-Butylimido-Ligand eine stärkere Abschirmung bewirken als der Imido-Ligand; mit steigender sterischer Belastung des Metallzentrums nimmt jedoch die Entschirmung des ^{51}V -Kernes zu^[27, 118].

Der Austausch der Chloro-Liganden in **5** durch den Di-*iso*-propylamido-Liganden führt zu einer Hochfeldverschiebung. Im Sinne der inversen Abhängigkeit von der Elektronegativität der Liganden ist diese im Vergleich zum Diphenylamido-Liganden stärker. Ursache hierfür ist der –M-Effekt der Aromaten gegenüber dem +I-Effekt der Alkylgruppen.

Eine drastische Entschirmung des Vanadium-Kerns und somit eine Tieffeldverschiebung ist beim Übergang von Trisalkoxo- über Tristhiolato- zum homologen Trisselenolato-Komplex zu verzeichnen. Ein vergleichbarer Effekt wird auch in der fünften Hauptgruppe beim Übergang von Trisamido- zu Trisphosphanido-Komplexen beobachtet.

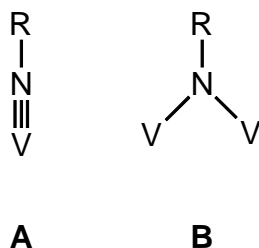
Tabelle 7 ^{51}V -NMR-spektroskopische Daten von Vanadium(IV)-Komplexen

Verbindung		δ [ppm]	$\Delta\nu_{1/2}$ bzw. $^1J_{\text{VN}}$ [Hz]	LM	Literatur
$[(\mu\text{-N}t\text{Bu})_2\text{V}_2(\text{Me})_4]$	81	+1604	130	C_7D_8	hier
$[(\mu\text{-N}t\text{Bu})_2\text{V}_2(\text{neop})_4]$	86	+1474	156	C_7D_8	[59]
$[(\mu\text{-N}t\text{Bu})_2\text{V}_2(\text{NH}t\text{Bu})_4]$	79	+497	430	C_6D_6	hier
$[(\mu\text{-N}t\text{Bu})_2\text{V}_2(\text{NTms}_2)_2\text{Cl}_2]$		+955	589	C_6D_6	[105]

Die imidoverbrückten d^1 -Systeme sind in ihrer Liganden-Abhängigkeit der chemischen Verschiebung mit den d^0 -Systemen vergleichbar. So bewirken σ -gebundene Alkyl-Liganden eine Entschirmung des ^{51}V -Kerns und damit eine Tieffeldverschiebung. Die sukzessive Substitution beider Chloro-Liganden durch Amido-Gruppen führt zu einer stufenweisen Abschirmung des ^{51}V -Kerns und somit zu einer Hochfeldverschiebung. In Analogie zu den Vanadium(V)-Verbindungen steigt das Abschirmungspotential der Liganden in der Reihenfolge Alkyl < Chloro < Amido.

4.2 ^{14}N -NMR-Spektroskopie

In der Imidovanadium(IV/V)-Chemie spielen zwei Bindungsmodi des Imido-Liganden eine wichtige Rolle. Eine terminale Bindung **A** zum Vanadium wird bei Imidovanadium(V)-Komplexen beobachtet, während die zweikernigen Vanadium(IV)-Komplexe oft zwei verbrückende Imidoliganden **B** aufweisen.



Für eine sichere Zuordnung des vorliegenden Bindungsmodus ist oft eine Kristallstrukturanalyse nötig. Die Bestimmung des Strukturtyps mittels IR-Spektroskopie hat sich als nicht eindeutig erwiesen^[119]. Die ^{14}N -NMR-Spektroskopie kann hierbei eine nützliche Rolle spielen. Zwar ist der ^{14}N -Kern ein Quadrupol, doch werden bei dem oftmals nahezu linearen Imido-Liganden aufgrund der axialen Symmetrie akzeptable Halbwertsbreiten erhalten^[121]. Im Gegensatz zur ^{15}N -NMR-Spektroskopie kann bei den ^{14}N -NMR-Untersuchungen auf teure und umständliche Isotopen-Markierungen verzichtet werden.

Für terminale und μ^2 -verbrückende Liganden unterschiedlicher Übergangsmetalle wurden bereits Studien durchgeführt^[120, 121]. Mit denen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen soll der Grundstein für eine Systematik gelegt werden, die es erlaubt Bindungsverhältnisse in Imidovanadium-Komplexen ohne Röntgenstrukturanalyse erfassen zu können.

Tabelle 8 ^{14}N -NMR-spektroskopische Daten von Vanadium(V)-Komplexen

Verbindung	δ [ppm]	$^1J_{\text{NV}}$ [Hz]	LM
<i>t</i> BuNVCl ₃ 5	223,8	83	C ₆ D ₆
	184,5	85	THF
	182,9	83	DME
<i>p</i> -ToINVCl ₃	151,5	87	C ₇ H ₈
	120,6	88	THF
Ph ₃ CNVCl ₃ 33d	203,7	90	CH ₂ Cl ₂
	158,9	88	THF
neopNVCl ₃ 33a	204,7	92	CH ₂ Cl ₂
	169,5	88	THF
<i>t</i> BuNVCl ₃ ·THF	196,2	83	CH ₂ Cl ₂
<i>t</i> BuNVCl ₃ ·DME	189,2	85	CH ₂ Cl ₂
<i>t</i> BuNVCl ₃ ·PMe ₃	202,9	81	C ₆ D ₆
	177,9	80	THF
<i>t</i> BuNVCl ₃ ·PPh ₃	218,0	94	CH ₂ Cl ₂
<i>t</i> BuNVCl ₂ (NPh) ₂	182,6 (Imido)	93	C ₇ H ₈
	33,0 (Amido)	62	
	178,8	93	THF
	33,0	60	
<i>t</i> BuNVCl ₂ (N <i>i</i> Pr ₂)	156,9 (Imido)	96	C ₇ H ₈
	81,4 (Amido)	49	
	157,9	96	THF
	85,3	48	
<i>t</i> BuNVCl(η^5 -Cp)(NH <i>t</i> Bu)	123,2 (Imido)	95	C ₇ H ₈
	-5,7 (Amido)	57	
	122,5	98	THF
	-1,1	50	

Wie die in Tabelle 8 angegebenen ^{14}N -NMR-Werte zeigen, zeigt sich die chemische Verschiebung des Stickstoff-Kerns empfindlich gegenüber der Ligandensphäre des Vanadium. Amido-Liganden, stöchiometrisch komplexierte Lewis-Basen oder koordinierende Lösungsmittel bewirken eine Abschirmung und somit einen Hochfeldshift des ^{14}N -Signals. Zusätzlich ist eine Abhängigkeit der Signallage vom Rest R der Imido-Gruppe zu verzeichnen.

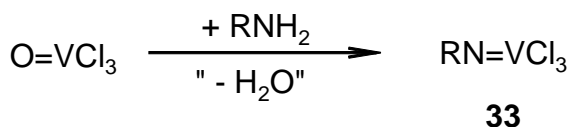
Die heteronukleare Kopplung des ^{14}N - mit dem ^{51}V -Kern spiegelt die Empfindlichkeit der Vanadium-Stickstoff-Bindung gegenüber diesen Einflüssen wieder. Mit $^1J_{\text{VN}} = 80$ bis 98 Hz liegen die gefundenen Kopplungskonstanten in einem engen Bereich. Dies zeigt, daß die Vanadium-Stickstoff-Bindung von Veränderungen der Ligandensphäre und des organischen Imido-Rests relativ unberührt bleibt. Strukturelle Untersuchungen solcher Komplexe bestätigen dieses Ergebnis. Der V-N-Bindungsabstand wird in einem engen Bereich von 1,59 bis 1,68 Å gefunden^[7, 8, 21, 22, 40].

Mit den im Rahmen dieser Arbeit ^{14}N -NMR-spektroskopisch untersuchten Verbindungen wurden erste Grundlagen geschaffen. Um Strukturvoraussagen auf Basis solcher Daten machen zu können, müssen weitere Komplexe, insbesondere solche mit verbrückendem Imido-Liganden, studiert werden.

5 Zusammenfassung

5.1 Synthese und Charakterisierung neuer Imidovanadium(V)-Verbindungen

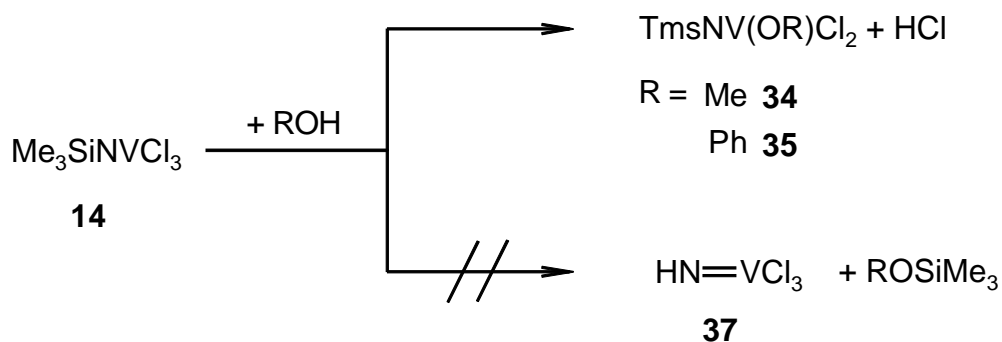
Die Umsetzungen des $\text{O}=\text{VCl}_3$ mit primären Aminen liefern die Alkylimidovanadium(V)-Komplexe **33**.



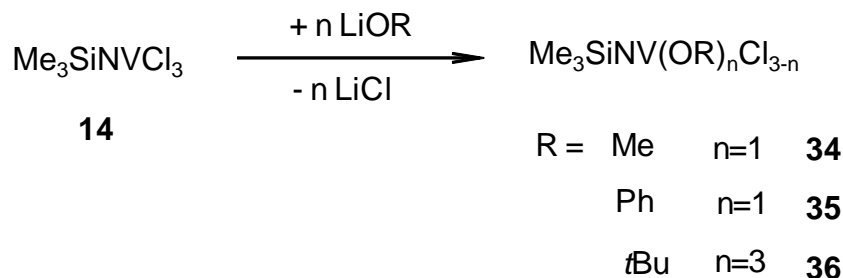
33	a	b	c	d
R	neop	nPr	cyclohex	CPh ₃

Die Verbindungen **33a-d** werden isoliert und spektroskopisch sowie analytisch eindeutig identifiziert.

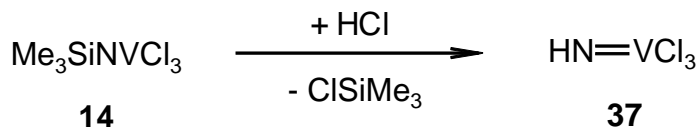
Die Umsetzung von Trimethylsilylimidovanadium(V)trichlorid **14** mit Nukleophilen liefert unterschiedliche Reaktionsprodukte. Methanol und Phenol greifen das Vanadium-Atom unter Eliminierung von Chlorwasserstoff nukleophil an. Die Silicium-Stickstoff-Bindung bleibt erhalten.



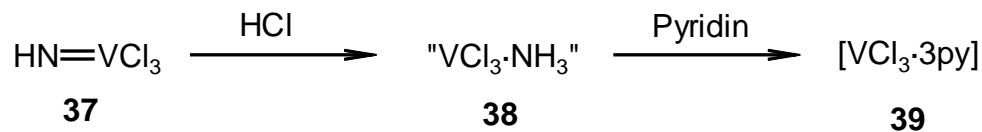
Lithiumalkoxide und Lithiumphenolat reagieren analog unter Lithiumchlorid-Abspaltung.



Bei der Umsetzung von **14** mit Chlorwasserstoff erfolgt der nukleophile Angriff am Siliciumatom. Unter Eliminierung von Trimethylchlorsilan wird die Si-N-Bindung gespalten und das Imidovanadium(V)-trichlorid **37** gebildet.

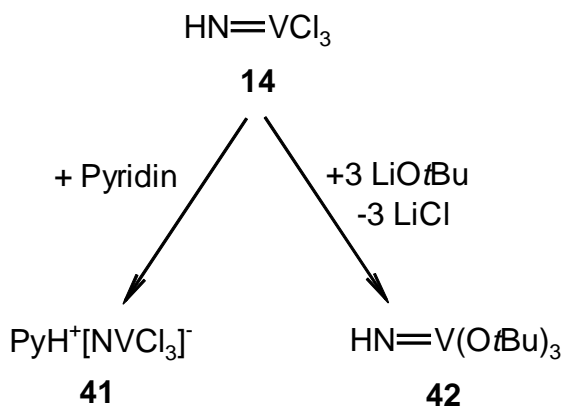


37 wird in geringen Ausbeuten isoliert und NMR- sowie IR-spektroskopisch identifiziert. Bereits vor dem vollständigen Ablauf der Reaktion setzt die Zersetzung des Imidovanadium(V)-trichlorids **37** durch Chlorwasserstoff zu einer Vanadium-Verbindung **38** von unbekannter Konstitution ein. **38** wird mit Pyridin in den Vanadium(III)-Komplex **39** umgewandelt.

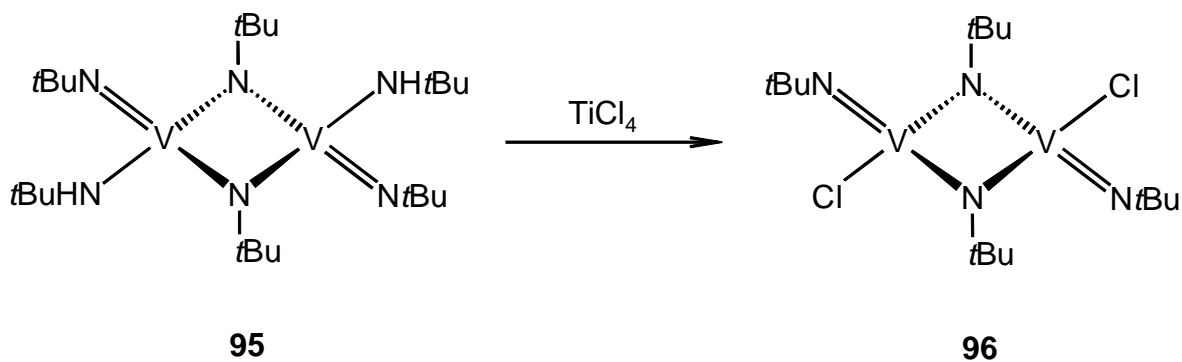


Mit Pyridin bzw. Lithium-*tert*-butoxid gelingt die Derivatisierung des Imidovanadium(V)-trichlorids **37**. Während Pyridin den Imido-Liganden unter Bildung

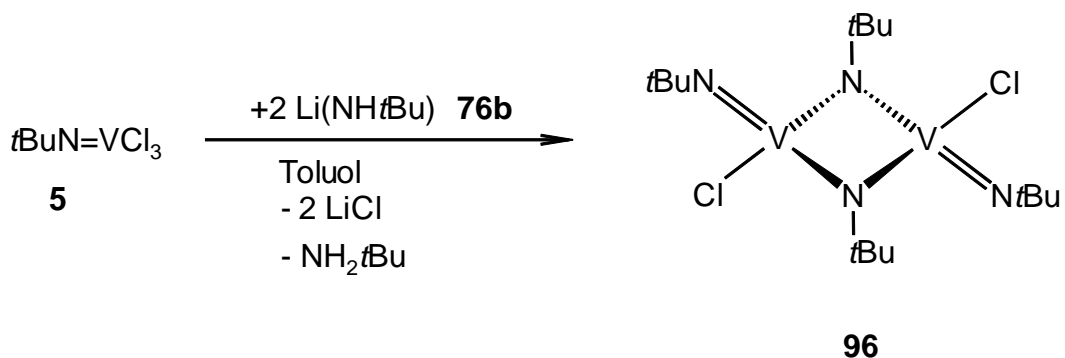
des Komplexes **41** deprotoniert, gelingt durch die Umsetzung von **37** mit drei Äquivalenten LiOtBu die vollständige Substitution der Chloro-Liganden.



Die Umsetzung des bereits bekannten Komplexes **95** mit Titantetrachlorid liefert die Chloro-bis(imido)vanadium(V)-Verbindung **96**.

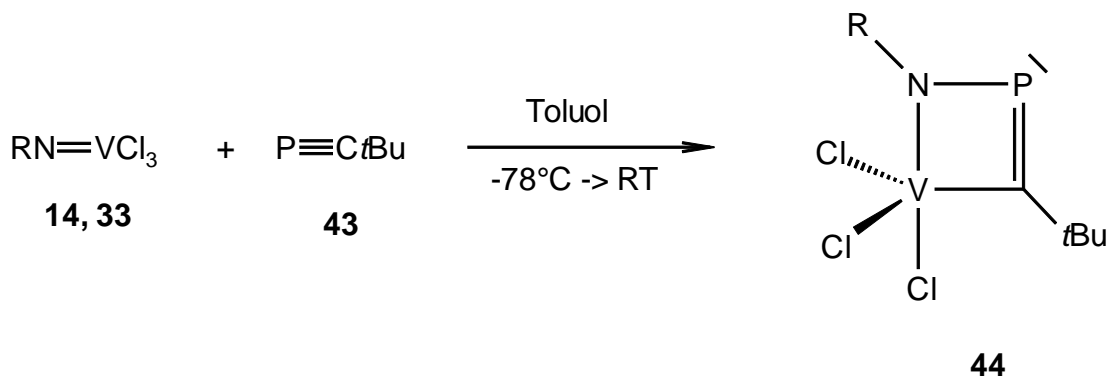


96 wird NMR-spektroskopisch und analytisch identifiziert. Während der isolierte Komplex stabil ist, erfolgt in toluolischer Zersetzung. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß **96** aus der Stammverbindung tBuNVCl_3 **5** zugänglich ist.



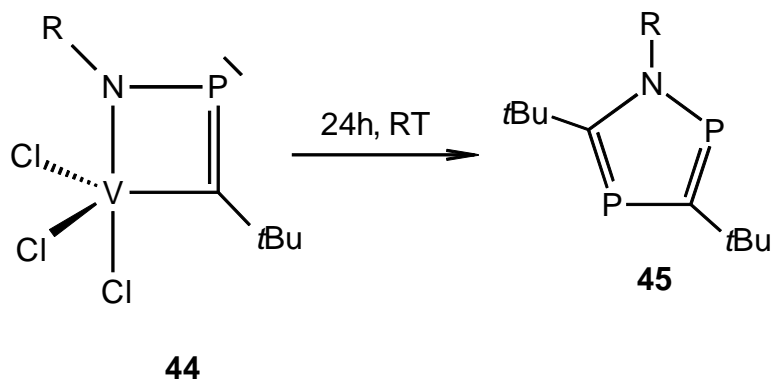
5.2 *tert*-Butylphosphaacetylen als Reaktionspartner von Imidovanadium(V)-Komplexen

Die äquimolare Umsetzung der Imidovanadium(V)trichloride **33** und **14** mit dem Phosphaalkin **43** liefert unter formaler [2+2]-Cycloaddition zwischen der Phosphor-Kohlenstoff-Dreifachbindung und der Imido-Vanadium-Mehrfachbindung die Metallacyklen **44**.



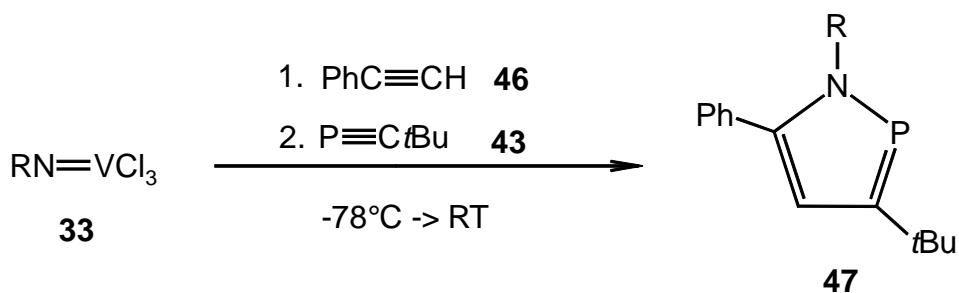
33	a	b	c	d	14
44	a	b	c	d	e
R	neop	nPr	cyclohex	CPh ₃	SiMe ₃

Substituenteneinflüsse besitzen entscheidende Auswirkungen auf die Stabilität der Vierringe **44**. Während es sich bei **44d-e** um stabile und isolierbare Produkte handelt, können **44a-c** lediglich als intermediäre Zwischenstufen nachgewiesen werden. Innerhalb von 24 Stunden tritt eine selektive und quantitative Umwandlung in die 1*H*-1,2,4-Azadiphosphole **45** ein.



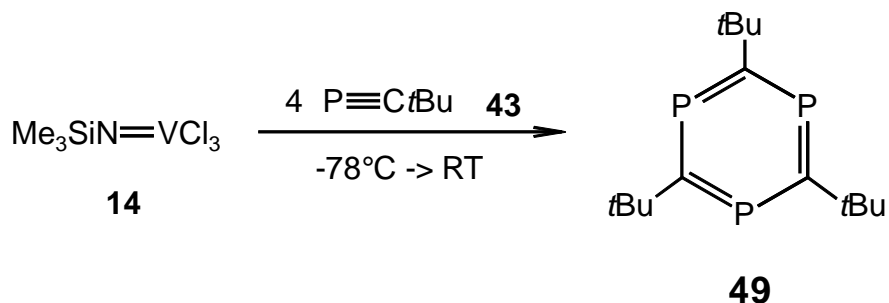
44, 45	a	b	c
R	neop	<i>n</i> Pr	cyclohex

Die instabilen Vanada-Vierringe **44** zeichnen sich durch eine hohe Reaktivität gegenüber Phenylacetylen aus. Bringt man die *insitu* erzeugten Komplexe **44** mit dem Acetylen **46** zur Reaktion, so werden selektiv die 1*H*-1,2-Azaphosphole **47** gebildet.

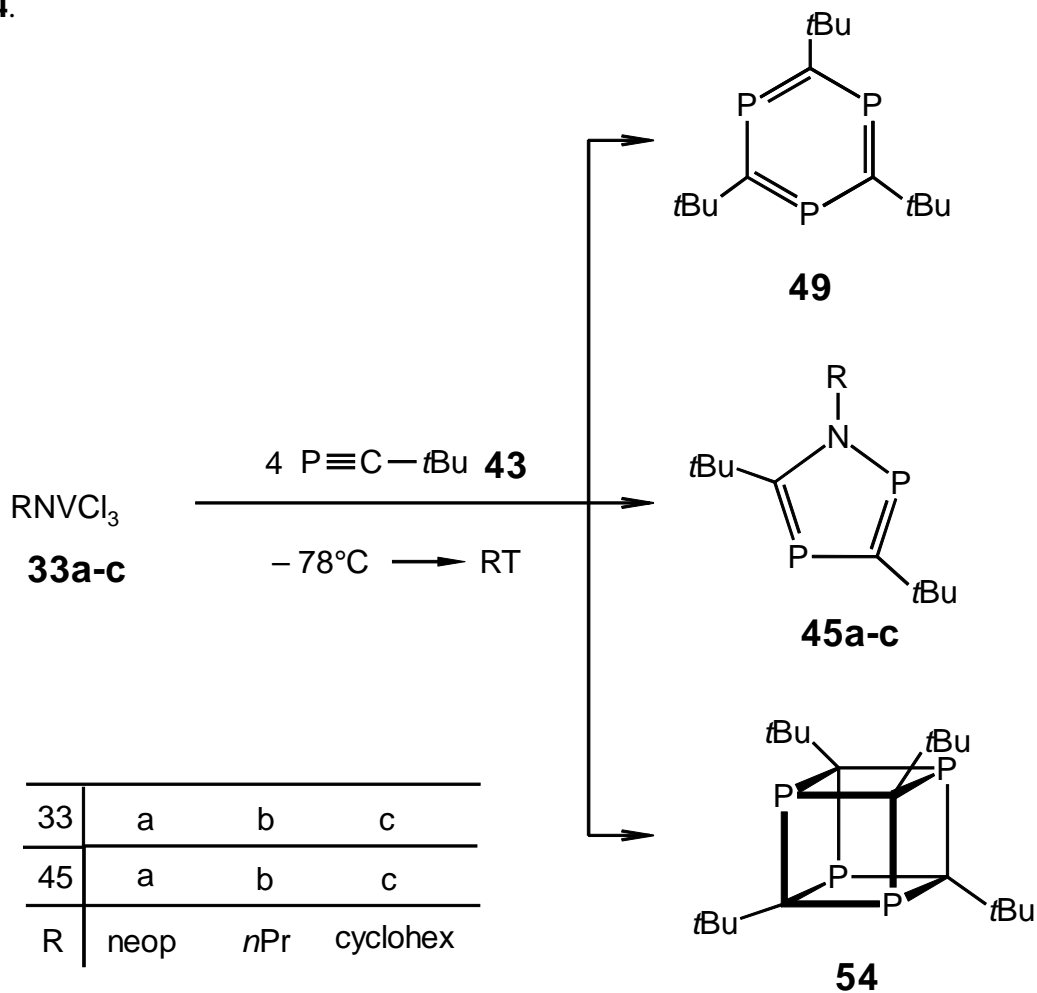


33, 47	a	b	c
R	neop	<i>n</i> Pr	cyclohex

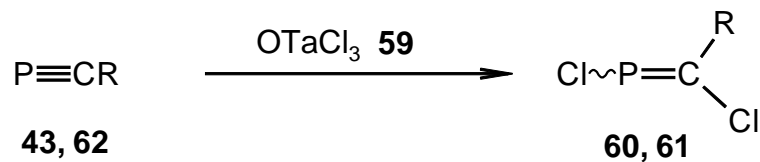
Setzt man das Trichlorid **14** mit vier Äquivalenten Phosphaalkin **43** um, so wird in einer katalytischen Reaktion das Triphosphaabenzol **49** gebildet. Als Katalysator fungiert der Metallacyclus 44e.



Bei der Umsetzung mit vier Äquivalenten Phosphaalkin **43** tritt durch Variation des Alkylrestes des Imido-Liganden eine Änderung im Reaktionsverlauf auf. Die Imidovanadium(V)trichloride **33a-c** reagieren mit **43** zu den Verbindungen **49**, **45a-c** und **54**.

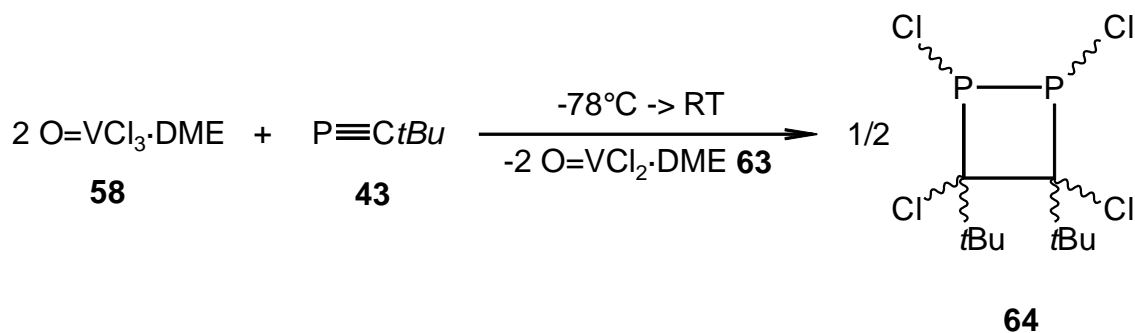


Die Umsetzung der Phosphaalkine **43** bzw. **62** mit OTaCl_3 **59** führt zur selektiven Bildung des Phosphaethens **60**.



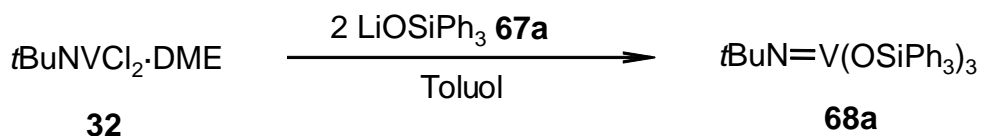
	43, 60	61, 62
R	<i>t</i> Bu	1-Ad

Während das Phosphaalkin **62** mit $\text{O}=\text{VCl}_3\cdot\text{DME}$ **58** ebenfalls zum Phosphaethen **61** reagiert, resultiert aus der Umsetzung von **43** mit **58** das Diphosphetan **64**.

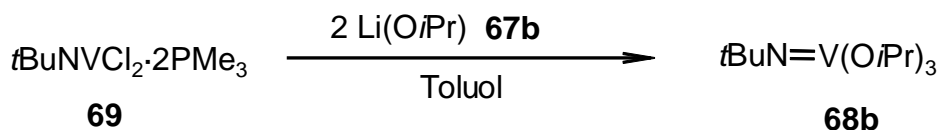
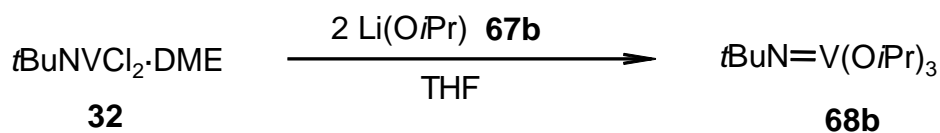


5.3 Reaktivität von 1,2-Dimethoxoethan-dichloro-*tert*-butylimidovanadium(IV) gegenüber Nukleophilen

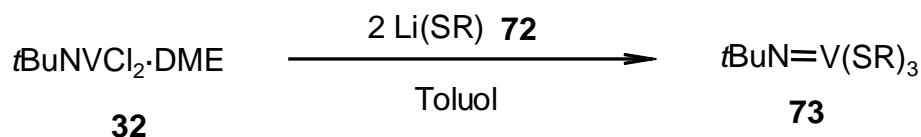
Ausgehend vom Dichlorid **32** wird durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten LiOSiPh_3 der Vanadium(V)-Komplex **68a** erhalten.



Zwei Äquivalente LiOiPr reagieren mit den Dichloriden **32** (in THF) und **69** (in Toluol) in einer Disproportionierungsreaktion zur Vanadium(V)-Verbindung **68b**. Entsprechende Vanadium(III)-Verbindungen werden nicht nachgewiesen.



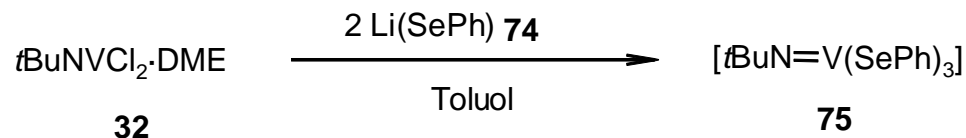
Bei der Umsetzung des Dichlorids **32** zwei Äquivalenten LiSR wird ebenfalls eine Disproportionierung unter Bildung der isolierbaren Vanadium(V)-Komplexe **73** beobachtet.



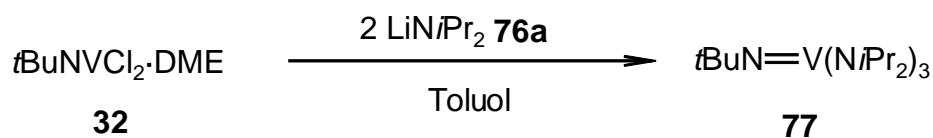
72, 73	a	b
R	<i>t</i> Bu	<i>p</i> -Tol

Das Lithiumphenylselenolat reagiert mit dem Dichlorid **32** zu einer instabilen Verbindung, die aufgrund ^{51}V -NMR-spektroskopischer Untersuchungen als

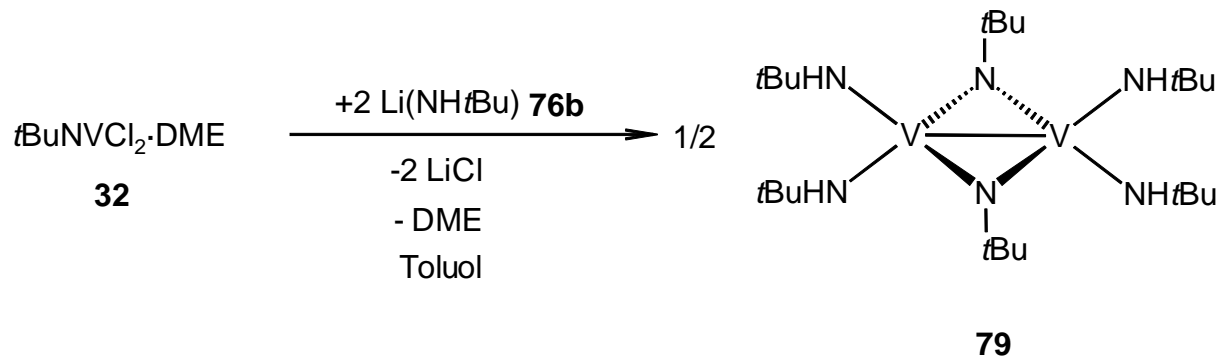
Vanadium(V)-Komplex **75** identifiziert wird. Die Isolierung des Komplexes scheitert an Zersetzung.



Setzt man das DME-Addukt **32** mit zwei Äquivalenten $\text{LiN}i\text{Pr}_2$ um, kann der auf direktem Weg unzugängliche Tris(amido)-Komplex **77** isoliert werden.

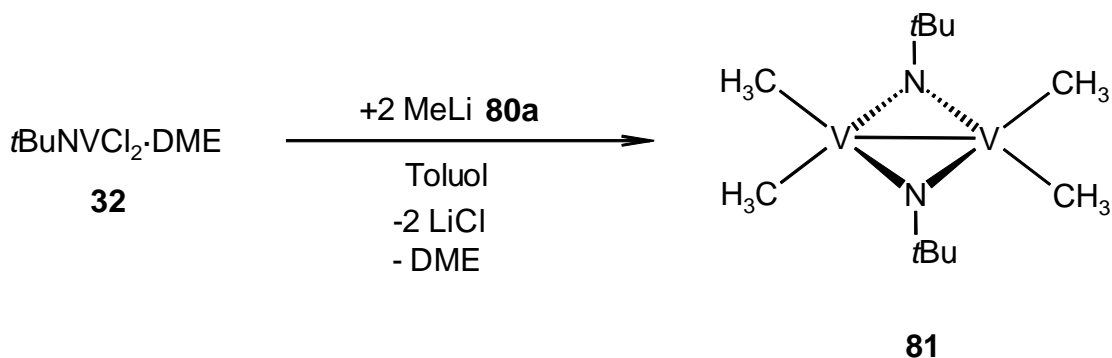


Die Verwendung des Amids $\text{LiNH}t\text{Bu}$ resultiert in der Bildung des Vanadium(IV)-Komplexes **79**.



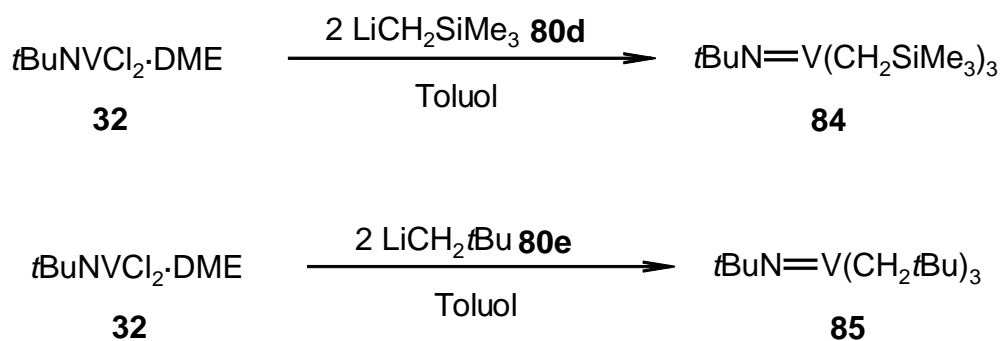
Bei **79** handelt es sich um den ersten Vertreter der Divanadium(IV)-Komplexe des Typs $[(\mu\text{-N}t\text{Bu})_2(\text{NR}_2)_4\text{V}_2]$.

Erstmals wird die Reaktivität des Dichlorids **32** gegenüber Alkylolithium-Verbindungen untersucht. Die Umsetzung zweier Äquivalente Methyllithium mit **32** liefert den instabilen Tetramethyldivanadium(IV)-Komplex **81**.

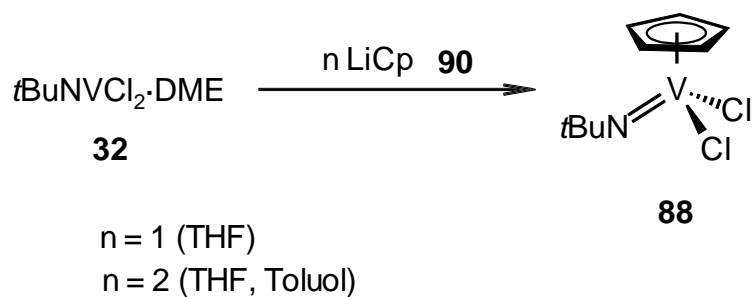


Die Isolierung von Komplex **81** gelingt nicht; bereits nach wenigen Minuten tritt Zersetzung ein. Die Verwendung der Alkylolithium-Verbindungen *n*BuLi und *t*BuLi liefert keine isolierbaren Vanadium-Komplexe. Mit dem Nachweis von 2-Methylprop-1-en wird die β -Eliminierung intermediär gebildeter Alkyl-Vanadium-Komplexe nachgewiesen.

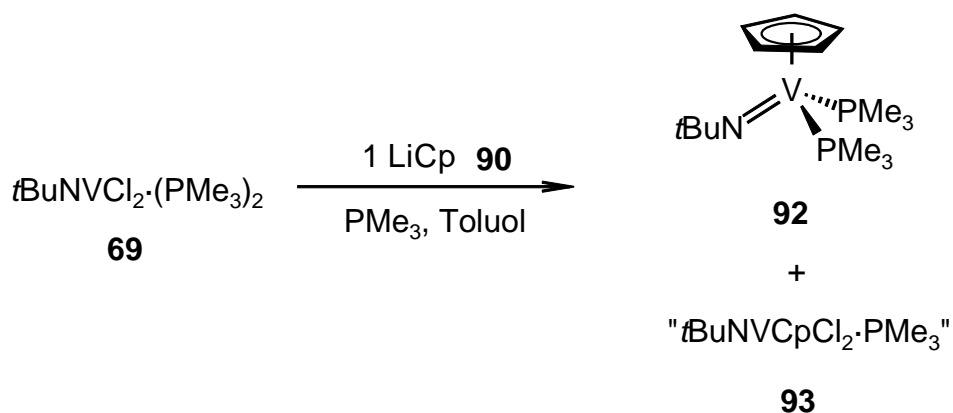
Lithiumalkyle ohne β -H-Atome wie Neopentyl- und Silaneopentyllithium ermöglichen die Isolierung und Identifizierung von Vanadium-Komplexen. In beiden Fällen wird eine Disproportionierung beobachtet; die entsprechenden Imidovanadium(V)-Verbindungen werden isoliert.



Die Umsetzung von Cyclopentadienyllithium mit **32** führt ebenfalls zur Disproportionierung und zur Bildung des Komplexes **88**.



Wird die Reaktion in Gegenwart von überschüssigem Trimethylphosphan durchgeführt, läßt sich in der Reaktionslösung der Vanadium(III)-Komplex **92** nachweisen. Der ebenfalls gebildete Komplex **88** wird durch überschüssiges Phosphan komplexiert.



Auf diesem Weg gelingt erstmals der Nachweis der Disproportionierung der eingesetzten Vanadium(IV)-Verbindung und Identifizierung der gebildeten Vanadium(III)- und Vanadium(V)-Verbindung.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Arbeitstechnik und Geräte

Sämtliche in dieser Arbeit beschriebenen Reaktionen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Argonatmosphäre (Argon 4.8 der Fa. Messer Griesheim, Reinheit >99.998%, getrocknet über BTS-Katalysator) durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden vor Gebrauch am Ölpumpenvakuum ausgeheizt und mit Inertgas gefüllt (Schlenktechnik). Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Literaturvorschrift^[131] über geeigneten Trockenmitteln unter Argon destilliert und aufbewahrt.

Zur Durchführung der Reaktionen, ihrer Aufarbeitung sowie zur analytischen und spektroskopischen Untersuchung der synthetisierten Verbindungen wurden folgende Geräte benutzt:

Kugelrohrdestillation: Kugelrohrdestillationsapparatur Büchi GKR 50;
die angegebenen Temperaturen entsprechen denen des Heizmantels.

Chromatographie: wassergekühlte Glassäulen; Säulenlänge: 40cm, Säulendurchmesser: 1-3 cm; stationäre Phase: bei 175°C im Ölpumpenvakuum getrocknetes und mit argongesättigtem Wasser deaktiviertes (4%) Aluminiumoxid; Laufmittel werden an entsprechender Stelle angeführt.

Massenspektrometrie:	Finnigan MAT 90; Angabe der Signalintensitäten in % bezogen auf den Basispeak; chlorhaltige Verbindungen werden auf das Isotop ^{35}Cl bezogen.
Elementaranalysen:	Perkin Elmer Elemental Analyser EA 240, Perkin Elmer Elemental Analyser 2400 CHN; der Chlorgehalt wurde potentiometrisch durch Titration mit einer AgNO_3 -Lösung, der Vanadiumgehalt ferrometrisch bestimmt.
Molmassenbestimmung:	kryoskopisch in Benzol.
IR-Spektroskopie:	Perkin Elmer FT-IR 16 PC.
^1H-NMR-Spektroskopie:	Bruker AC 200 (200,06 MHz); Bruker AMX 400 (400,13 MHz); Lösungsmittel als interner Standard.
^{13}C-NMR-Spektroskopie:	Bruker AC 200 (50,32 MHz); Bruker AMX 400 (100,64 MHz); Lösungsmittel als interner Standard.
^{31}P-NMR-Spektroskopie:	Bruker AC 200 (80,82 MHz); Bruker AMX 400 (161,64 MHz); 85%ige Phosphorsäure als externer Standard.
^{51}V-NMR-Spektroskopie:	Bruker AC 200 (52,63 MHz); Bruker AMX 400 (105,25 MHz); $\text{O}=\text{VCl}_3$ als externer Standard.

^{14}N -NMR-Spektroskopie: Bruker AMX 300 (21,23 MHz);

NH_4^+ als externer Standard.

Die Messungen wurden dankenswerter Weise durchgeführt von Dr. D. Gudat, Universität Bonn^[133].

Alle Angaben zur chemischen Verschiebung liegt die δ -Skala [ppm] zugrunde. Die Angabe der Kopplungskonstanten J sind in [Hz] ohne Berücksichtigung des Vorzeichens. Zur Charakterisierung der Signalmultiplizitäten werden folgende Abkürzungen verwendet:

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, dd = Doppeldublett, m = Multiplett, br = breit, p = pseudo. usw. .

Die Spektren wurden, soweit nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur aufgenommen.

Zur Angabe der Intensitäten von IR-Banden werden folgende Abkürzungen verwendet:

s = strong, br = broad.

6.2 Ausgangsverbindungen

Folgende Ausgangsverbindungen wurden gemäß der angegebenen Literaturvorschrift synthetisiert:

Verbindung		Literatur
Tris(<i>iso</i> -propyl)trimethylsilylimidovanadium(V)		[9]
Tris(methoxo)- <i>tert</i> -butylimidovanadium(V)	33e	[16]
2,2-Dimethylpropylidolphosphan	43	[125]
Methylidolphosphin	55	[97]
Trichloro- <i>tert</i> -butylimidovanadium(V)	5	[7]
Dimethoxoethan-trichloro-oxovanadium(V)	58	[40]
Trichlorooxotantal(V)	59	[126]
(1-Adamantyl)methylidolphosphan	62	[127]
Dimethoxoethan-dichloro- <i>tert</i> -butylimidovanadium(IV)	32	[105]
(Trimethylsilyl)methylolithium	80d	[128]
Bis(trimethylphosphan)-dichloro- <i>tert</i> -butylimidovanadium(IV)	69	[49]
2,2-Dimethylpropyllithium	80e	[129]
Cyclopentadienyllithium	90	[130]
Trichloro(<i>p</i> -tolyl)imidovanadium(V)		[11]
Tetrahydrofuran-trichloro- <i>tert</i> -butylimidovanadium(V)		[40]
Trimethylphosphan-trichloro- <i>tert</i> -butylimidovanadium(V)		[40]
Triphenylphosphan-trichloro- <i>tert</i> -butylimidovanadium(V)		[40]
<i>tert</i> -Butylamido-chloro-(η^5 -cyclopentadienyl)- <i>tert</i> -butylimidovanadium(V)		[26]
(Di- <i>iso</i> -propyl)amido-dichloro- <i>tert</i> -butylimidovanadium(V)		[29]
(Diphenyl)amido-dichloro- <i>tert</i> -butylimidovanadium(V)		[21]

Das *tert*-Butylphosphaalkin **43** wird als flüssiges Gemisch aus **43** und Hexamethyldisiloxan eingesetzt.

Die verwendeten Lithiumalkoxide, -thiolate, -selenolate und -amide wurden durch Umsetzung der Alkohole, Thiole, Selenole bzw. Amine mit *n*-Butyllithium bei -78°C dargestellt. Sonstige Chemikalien wurden käuflich erworben und gegebenenfalls getrocknet und gereinigt.

6.3 Synthese der Imidovanadiumtrichloride

6.3.1 Trichlorotrimethylsilylimidovanadium(V) 14

Die Literaturvorschrift^[9] wurde abgewandelt. Zu 19,3 g $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{V}(\text{OSiMe}_3)_3$ (47,5 mmol) in 150 ml *n*-Hexan werden unter Rühren bei -40°C langsam 20 ml TiCl_4 (182 mmol) getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird noch 2h gerührt und anschließend das Lösungsmittel bei 5°C im Vakuum entfernt. Der braun-gelbe Rückstand wird bei 10°C im Hochvakuum sublimiert. Das Rohprodukt (ca. 30% Edukt) wird zur weiteren Reinigung in 100ml *n*-Hexan gelöst und bei -78°C unter Rühren mit 12g $\text{O}=\text{VCl}_3$ versetzt. Nach dem Auftauen des Reaktionsgemisches werden überschüssiges VOCl_3 und *n*-Hexan bei 0°C im Hochvakuum abgezogen und der Rückstand bei Raumtemperatur im Hochvakuum sublimiert.

Ausbeute: 9,9 g (85%) orangefarbene Kristalle (^1H - und ^{51}V -NMR-spektroskopisch rein)

6.3.2 Trichloro-2,2-dimethylpropylimidovanadium(V) 33a

Zu einer Lösung von 15 ml VOCl_3 (0,16 mol) in 50 ml Petrolether werden unter Rühren bei -78°C langsam 9,9 g Neopentylamin (0,11 mol) in 50 ml Petrolether getropft. Man rührt 30 min bei dieser Temperatur; nach dem Auftauen des Reaktionsgemisches wird noch 1h gerührt. Der rote Niederschlag (vgl. [7]) wird über eine D3-Fritte abgetrennt und mit Petrolether gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand im Hochvakuum sublimiert (Badtemperatur: 90°C).

Ausbeute: 5,4 g (61%, bezogen auf Amin) grünes Pulver

^{51}V-NMR (C_6D_6):	+51 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 500 \text{ Hz}$)
^1H-NMR (C_6D_6):	3,54 (s, br, 2H, CH_2), 0,68 (s, 9H, $t\text{C}_4\text{H}_9$)
^{13}C-NMR (C_6D_6):	101,0 (t, $^1J_{\text{CH}} = 120,7 \text{ Hz}$, CH_2) 39,4 (s, CMe_3) 28,0 (q, $^1J_{\text{CH}} = 121,2 \text{ Hz}$, CH_3)
EI-MS (70 eV):	$m/z = 241$ (M^+ , 13%) 226 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 1,5%) 184 ($\text{M}^+ - t\text{C}_4\text{H}_9$, 1,4%) 57 ($t\text{Bu}$, 100%)
Elementaranalyse:	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{NV}$ $M = 242,46 \text{ g/mol}$ (berechnet) ber.: C 24,77% H 4,57% N 5,78% gef.: C 24,9% H 4,4% N 5,9%

6.3.3 Trichloro-*n*-propylimidovanadium(V) 33b

Zu einer Lösung von 25 ml VOCl_3 (263 mmol) in 100 ml Petrolether werden unter Rühren bei -78°C langsam 20 ml *n*-Propylamin (211 mmol) in 50 ml Petrolether getropft. Man rührt 30 min bei dieser Temperatur; nach dem Auftauen des Reaktionsgemisches wird noch 1h gerührt. Der rote Niederschlag (vgl. [7]) wird über eine D3-Fritte abgetrennt und mit Petrolether gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand im Hochvakuum sublimiert (Badtemperatur: 70°C).

Ausbeute: 10,6 g (70%, bezogen auf Amin) grünes Pulver

^{51}V-NMR (C_6D_6):	+37 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 350 \text{ Hz}$)
^1H-NMR (C_6D_6):	3,56 (s, 2H, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 1,23 (ps, $^3J_{\text{HH}} = 7,1 \text{ Hz}$, 2H, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 0,64 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,1 \text{ Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$)
^{13}C-NMR (C_6D_6):	90,24 (s, br, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$) 24,99 (t, $^1J_{\text{CH}} = 129,35 \text{ Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$) 11,64 (q, $^1J_{\text{CH}} = 130,72 \text{ Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$)
EI-MS (70 eV):	m/z = 213 (M^+ , 5%) 184 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3-\text{CH}_2$, 24,3%) 35 (Cl, 100%)
Elementaranalyse:	$\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}_3\text{NV}$ $M = 214,40 \text{ g/mol}$ (berechnet) ber.: C 16,81% H 3,29% N 6,53% gef.: C 17,9% H 3,7% N 6,1%

6.3.4 Trichlorocyclohexylimidovanadium(V) 33c

Zu einer Lösung von 20 ml VOCl_3 (211 mmol) in 100 ml Petrolether werden unter Rühren bei -78°C langsam 13,95 g Cyclohexylamin (140 mmol) in 50 ml Petrolether getropft. Man rührt 30 min bei dieser Temperatur; nach dem Auftauen des Reaktionsgemisches wird noch 1h gerührt. Der rote Niederschlag (vgl. [7]) wird über eine D3-Fritte abgetrennt und mit Petrolether gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand im Hochvakuum sublimiert (Badtemperatur: 120°C).

Ausbeute: 2,5 g (21%, bezogen auf Amin) grünes Pulver

^{51}V-NMR (C_6D_6):	+39 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 800$ Hz)
^1H-NMR (C_6D_6):	3,96 (s, br, 1H, CH), 2,04 – 0,68 (m, 10H, CH_2),
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR ($\text{C}_6\text{D}_6$):	96,80 (s, br, CH) 32,75 (s, CH_2) 24,79 (s, CH_2) 23,69 (s, CH_2)
Elementaranalyse:	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{NV}$ $M = 254,47$ g/mol (berechnet) ber.: C 28,32% H 4,36% N 5,51% gef.: C 27,4% H 4,2% N 5,4%

6.3.5 Trichloro(triphenylmethyl)imidovanadium(V) 33d

Zu einer Lösung von 3 ml VOCl_3 (32 mmol) in 50 ml Toluol werden unter Rühren bei -78°C langsam 5,0 g Triphenylmethylamin (19,3 mmol) in 50 ml Toluol getropft. Man rührt 1h bei dieser Temperatur; nach dem Auftauen des Reaktionsgemisches wird noch 2h gerührt und anschließend 3h unter Rückfluß erhitzt. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und extrahiert den Rückstand mehrmals mit Diethylether; zurück bleibt eine etherunlösliche Verbindung, die aus Toluol bei -78°C umkristallisiert wird.

Ausbeute: 1,45 g (54%, bezogen auf Amin) rotes Pulver

^{51}V -NMR (C_6D_6): +48 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 730$ Hz)

^1H -NMR (C_6D_6): 7,48 – 7,35 (m, 9H, Ph),
7,12 – 7,01 (m, 6H, Ph)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): 151,9 (s, Ph)
145,6 (s, Ph)
144,2 (s, Ph)
142,2 (s, Ph)
110,4 (s, CPh_3)

EI-MS (70 eV): m/z = 413 (M^+ , <1%)
166 (CPh_2 , 100%)

Elementaranalyse: $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{NV}$
 $M = 414,62 \text{ g/mol}$ (berechnet) 386 g/mol (gefunden)
ber.: C 55,04% H 3,68% N 3,38%
gef.: C 53,8% H 3,5% N 3,2%

6.4 Reaktionen des

Trichlorotrimethylsilylimidovanadium(V) **14**

6.4.1 Dichloro-methoxo-trimethylsilylimidovanadium(V) **34**

Methode A:

200,5 mg **14** (0,82 mmol) werden in 25 ml Toluol gelöst und unter Rühren tropfenweise mit 26,3 mg Methanol versetzt. Nach 12h Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Toluol bei -78°C umkristallisiert.

Ausbeute: 143 mg (73%) gelber Feststoff

Methode B:

89,5 mg **14** (0,37 mmol) werden in 10 ml Toluol gelöst und unter Rühren tropfenweise mit 14,1 mg LiOMe (0,37 mmol) in 10 ml Toluol versetzt. Nach 30minütigem Rühren wird das Reaktionsgemisch ^{51}V -NMR-spektroskopisch untersucht.

^{51}V -NMR (C_6D_6): -281 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 110$ Hz)

^1H -NMR (C_6D_6): 5,25 (s, 3H, CH_3),
-0,03 (s, 9H, $(\text{SiCH}_3)_3$)

Elementaranalyse: $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{NOSiV}$
 $M = 240,08$ g/mol (berechnet)
ber.: C 20,01% H 5,03% N 5,83%
gef.: C 19,5% H 5,1% N 5,5%

6.4.2 Dichloro-phenolato-trimethylsilylimidovanadium(V) **35**

Methode A:

71,7 mg **14** (0,29 mmol) werden in 25 ml Toluol gelöst und unter Rühren tropfenweise mit 27,7 mg Phenol in 10 ml Toluol versetzt. Nach 12h Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Toluol bei -78°C umkristallisiert.

Ausbeute: 57 mg (65%) rotbrauner Feststoff

Methode B:

86,3 mg **14** (0,35 mmol) werden in 10 ml Toluol gelöst und unter Rühren tropfenweise mit 35,0 mg LiOPh (0,35 mmol) in 10 ml Toluol versetzt. Nach 30minütigem Rühren wird das Reaktionsgemisch ^{51}V -NMR-spektroskopisch untersucht.

^{51}V -NMR (C_6D_6): -170 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 160$ Hz)

^1H-NMR (C_6D_6):	7,30 – 6,75 (m, 5H, Ph), -0,03 (s, 9H, (SiCH_3) ₃)
EI-MS (70 eV):	m/z = 301 (M^+ , 27,3%) 286 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 5,3%) 208 ($\text{M}^+ - \text{OPh}$, 35,4%) 77 (Ph, 100%)
Elementaranalyse:	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{NOSiV}$ M = 302,15 g/mol (berechnet) ber.: C 35,77% H 4,66% N 4,63% gef.: C 35,05% H 4,6% N 4,9%

6.4.3 Tris(*tert*-butoxo)trimethylsilylimidovanadium(V) 36

Zu einer Lösung von 951 mg **14** (3,89 mmol) in 20 ml Toluol tropft man langsam unter Rühren bei -78°C 933 mg LiOtBu (11,67 mmol), gelöst in 20 ml Toluol. Nach dem Auftauen des Reaktionsgemisches wird 2h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in n-Pentan aufgenommen, das unlösliche LiCl abzentrifugiert und die Lösung im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

Ausbeute: 1,14 g (82%) grünes Öl

^{51}V -NMR (C_6D_6): -696 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 150$ Hz)

^1H -NMR (C_6D_6): 1,64 (s, 27H, $t\text{C}_4\text{H}_9$),
0,46 (s, 9H, (SiCH_3)₃)

EI-MS (70 eV): $m/z = 357$ (M^+ , 60,0%)
342 ($M^+ - CH_3$, 27,5%)
300 ($M^+ - C_4H_9$, 31,1%)
284 ($M^+ - Me_3Si$, 29,0%)
270 ($M^+ - NTms$, 28,7%)
57 (*t*Bu, 100%)

Elementaranalyse: $C_{15}H_{36}Cl_2NO_3SiV$
 $M = 357,47$ g/mol (berechnet)
ber.: V 14,25%
gef.: V 14,5%

6.4.4 Trichloroimidovanadium(V) **37**

In eine Lösung von 2,34 g **14** (9,6 mmol) in 100ml Toluol wird bei Raumtemperatur unter Rühren langsam (Blasenzähler!) Chlorwasserstoff eingeleitet. Der Vorgang wird unterbrochen, sobald die Farbe der Lösung von orange nach rot umgeschlagen ist. Bei zu langem Einleiten von HCl sinkt die Ausbeute drastisch! Das Reaktionsgemisch (rote Lösung, gelber Niederschlag) wird auf 0°C abgekühlt und ein Vakuum von $2 \cdot 10^{-2}$ mbar angelegt; das hierbei überdestillierende Trichlorid **37** und Toluol sind unter diesen Bedingungen nur schwierig zu trennen! Die Reinheit der Verbindung wird IR- und 1H -NMR-spektroskopisch überprüft. IR(C_7H_8): 2744 cm^{-1} ; $\nu(HCl)$. 1H -NMR(C_6D_6): 2,31 ppm, Toluol. Zur Entfernung von HCl und Toluol wird gegebenenfalls die rote Flüssigkeit noch mehrmals unter den gleichen Bedingungen destilliert.

Ausbeute: 51 mg (3%) rote Flüssigkeit

^{51}V-NMR (C_6D_6):	+4 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 110$ Hz)
(Et_2O):	-6 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 130$ Hz)
(py):	-35 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 440$ Hz)

CI-MS (120 eV, Isobutan): $m/z = 227$ ($\text{M}^+ - 1$ + Isobutan (57), 9%)
 57 (*t*Bu, 100%)

IR (C_7H_8): $\nu(\text{NH})$ 3448 cm^{-1} (br),
 $\nu(\text{VN})$ 1255 cm^{-1} (s)

HCl_3NV

$M = 172,32\text{ g/mol}$ (berechnet)

6.4.4.1 Aufarbeitung des Zersetzungsproduktes „ $\text{VCl}_3\cdot\text{NH}_3$ “ **38**

Das zurückbleibende Reaktionsgemisch wird im Vakuum vom Lösungsmittel und nicht abgetrennten **37** befreit. Man wäscht den Rückstand mit Toluol und trocknet im Vakuum.

Ausbeute: 457 mg (27%) gelbes Pulver

Elementaranalyse: $\text{H}_3\text{Cl}_3\text{NV}$
 $M = 174,33\text{ g/mol}$ (berechnet)
 ber.: V 29,22% H 1,74% N 8,03% Cl 61,01
 gef.: V 28,5% H 1,9% N 8,0% Cl 61,5

6.4.5 Pyridinium-nitrido-trichlorovanadat(V) **41**

Einer Lösung von 635 mg **14** (2,6 mmol) in 50 ml Toluol werden unter Rühren portionsweise 150 mg Pyridiniumchlorid (1,3 mmol) als Feststoff zugesetzt. Die

Suspension wird 12h gerührt. Der farbige Niederschlag wird auf einer D3-Fritte gesammelt, mit Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 322 mg (98%, bezogen auf PyH^+Cl^-) oranges Pulver

^{51}V -NMR (py): -35 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 440$ Hz)

IR (Nujol): $\nu(\text{VN})$ 1033 cm^{-1} (s)

Elementaranalyse: $\text{C}_5\text{H}_6\text{Cl}_3\text{N}_2\text{V}$

$M = 251,42$ g/mol (berechnet)

ber.: C 23,88% H 2,40% N 11,14% Cl 42,30 V 20,26

gef.: C 24,3% H 2,4% N 11,2% Cl 42,0 V 20,5

6.4.6 Tris(*tert*-butoxo)imidovanadium(V) 42

57 mg **37** (0,33 mmol) in 10 ml Toluol werden unter Rühren bei -78°C tropfenweise mit 80 mg LiOtBu (1,0 mmol) in 10 ml Toluol versetzt. Nach dem Auftauen des Reaktionsgemisches wird 12h gerührt, anschließend das unlösliche LiCl abzentrifugiert und die Lösung im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

Ausbeute: 77 mg (82%) hellgelber Feststoff

^{51}V -NMR (C_6D_6): -693 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 195$ Hz)

^1H -NMR (C_6D_6): 1,51 (s, $t\text{C}_4\text{H}_9$)

IR (*n*-Pentan): $\nu(\text{NH})$ 3565 cm^{-1} (s)

Elementaranalyse: $C_{12}H_{28}N_2O_3V$
 $M = 285,28 \text{ g/mol}$ (berechnet)
ber.: V 17,86 %
gef.: V 18,5 %

6.5 Bisimidovanadium-Komplexe

6.5.1 Bis(*tert*-butylamido)-bis(*tert*-butylimido)bis(μ -*tert*-butylimido)divanadium(V) **95**

Die Methode von *Wilkinson*^[123] wurde modifiziert. Zu einer Lösung von 2,7 g **5** (11,8 mmol) in 25 ml Toluol wird bei -78°C eine Lösung von 2,8 g $\text{LiNH}t\text{Bu}$ (35,5 mmol) in 30 ml Toluol getropft. Nach dem Auftauen wird die Reaktionslösung weitere 12h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend vom Unlöslichen getrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird aus Pentan umkristallisiert.

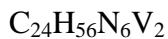
Ausbeute: 2,0 g (32%) rotbrauner Feststoff

^{51}V -NMR (C_6D_6): -139 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 360 \text{ Hz}$)

^1H - und MS-Daten entsprechen den Literatur-Werten^[123]:

^1H -NMR (C_6D_6): 9,1 (s, br, *NH*),
1,54 (s), 1,42 (s), 1,41 (s),
1,51 (s), 1,47 (s), 1,42 (s)

EI-MS (70 eV): $m/z = 530 (\text{M}^+)$
515 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$)
459 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9\text{N}$)



M = 530,64 g/mol (berechnet)

6.5.2 Dichloro-bis(*tert*-butylimido)-bis(μ -*tert*-butylimido)divanadium(V) **96**

Zu einer Lösung von 930 mg **95** (1,75 mmol) in 10 ml Toluol wird 1 ml TiCl_4 (9,12 mmol) in 10 ml Diethylether getropft. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird alles Flüchtige im Vakuum abgetrennt und das Rohprodukt aus Pentan umkristallisiert.

Ausbeute: 585,4 mg (73%) roter Feststoff

^{51}V -NMR (C_6D_6): +15 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 310$ Hz)

^1H -NMR (C_6D_6): 1,72 (s, 18H, $t\text{C}_4\text{H}_9$),
1,37 (s, 18H, $t\text{C}_4\text{H}_9$)

EI-MS (70 eV): m/z = 456 (M^+ , 18,4%)
441 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 41,5%)
385 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9\text{N}$, 3,9%)
228 ($\text{M}^+/2$, 11,6%)
57 (C_4H_9 , 100%)

Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{V}_2$
M = 429,27 g/mol (berechnet)
ber.: V 22,28 %
gef.: V 21,97 %

6.6 1,2,4-Azaphosphavanada(V)cyclobutene

6.6.1 3-*tert*-Butyl-4,4,4-trichloro-1-(2,2-dimethyl)propyl-1,2,4-azaphosphavanada(V)cyclobut-2-en 44a

Zu einer Lösung von 157 mg **33a** (0,65 mmol) in 20 ml Toluol gibt man unter Rühren bei -78°C 65 mg **43** (0,65 mmol) und läßt auf Raumtemperatur auftauen. Der Komplex **44a** zersetzt sich in Lösung innerhalb von 24h, weshalb die NMR-Daten direkt nach Erreichen der Raumtemperatur aus der Reaktionslösung ermittelt werden.

^{51}V -NMR (C_6D_6): +344 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 240$ Hz)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): -62 (s)

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Cl}_3\text{NPV}$

$M = 342,55$ g/mol (berechnet)

6.6.2 3-*tert*-Butyl-4,4,4-trichloro-1-*n*-propyl-1,2,4-azaphosphavanada(V)cyclobut-2-en 44b

Zu einer Lösung von 118 mg **33b** (0,28 mmol) in 20 ml Toluol gibt man unter Rühren bei -78°C 28 mg **43** (0,28 mmol) und läßt auf Raumtemperatur auftauen. Der Komplex **44b** zersetzt sich in Lösung innerhalb von 24h, weshalb die NMR-Daten direkt nach Erreichen der Raumtemperatur aus der Reaktionslösung ermittelt werden.

^{51}V -NMR (C_6D_6): +324 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 235$ Hz)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): -66 (s)



M = 314,50 g/mol (berechnet)

6.6.3 3-*tert*-Butyl-4,4,4-trichloro-1-cyclohexyl-1,2,4-azaphosphavanada(V)cyclobut-2-en 44c

Zu einer Lösung von 199 mg **33c** (0,78 mmol) in 20 ml Toluol gibt man unter Rühren bei -78°C 78 mg **43** (0,78 mmol) und läßt auf Raumtemperatur auftauen. Der Komplex **44c** zersetzt sich in Lösung innerhalb von 24h, weshalb die NMR-Daten direkt nach Erreichen der Raumtemperatur aus der Reaktionslösung ermittelt werden.

^{51}V -NMR (C_6D_6): +320 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 270$ Hz)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): -68 (s)



M = 354,56 g/mol (berechnet)

6.6.4 3-*tert*-Butyl-4,4,4-trichloro-1-(triphenylmethyl)-1,2,4-azaphosphavanada(V)cyclobut-2-en 44d

Zu einer Lösung von 271 mg **33d** (0,65 mmol) in 5 ml Toluol gibt man unter Rühren bei -78°C 65 mg **43** (0,65 mmol) und läßt auf Raumtemperatur auftauen. Es wird weitere 30 min bei RT gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 336 mg (100%) braunes Pulver

^{51}V -NMR (C_6D_6): +380 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 230$ Hz)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR ($\text{C}_6\text{D}_6$):	-64 (s)
^1H-NMR (C_6D_6):	7,50 - 6,90 (m, 15H, Ph), 1,43 (d, $^4J_{\text{HP}} = 7,3 \text{ Hz}$, 9H, CMe_3)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR ($\text{C}_6\text{D}_6$):	314,6 (s, CCMe_3), 149,0 (s, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 145,8 (s, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 143,8 (s, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 141,6 (s, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 95,7 (s, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 55,9 (s, CCMe_3), 31,9 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7,5 \text{ Hz}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
EI-MS (70 eV):	$m/z = 257$ (NCPH_3^+ , 3%) 243 (CPh_3^+ , 7%) 77 (Ph^+ , 100%)
Elementaranalyse:	$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{Cl}_3\text{NPV}$ $M = 502,73 \text{ g/mol}$ (berechnet) ber.: C 56,00% H 4,70% N 2,72% gef.: C 55,1% H 4,6% N 2,4%

6.6.5 3-*tert*-Butyl-4,4,4-trichloro-1-(trimethylsilyl)-1,2,4-azaphosphavanada(V)cyclobut-2-en 44e

Zu einer Lösung von 177 mg **14** (0,73 mmol) in 5 ml Toluol gibt man unter Rühren bei -78°C 73 mg **43** (0,73 mmol) und läßt auf Raumtemperatur auftauen. Es wird weitere 30 min bei RT gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Ausbeute:	250 mg (100%) braunes Öl
^{51}V-NMR (C_6D_6):	+363 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 240$ Hz)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR ($\text{C}_6\text{D}_6$):	-69 (s)
^1H-NMR (C_6D_6):	1,45 (d, $^4J_{\text{HP}} = 0,8$ Hz, 9H, CMe_3), 0,12 (s, 9H, SiMe_3)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR ($\text{C}_6\text{D}_6$):	314,4 (s, CtBu), 55,9 (s, CCMe_3), 30,9 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6,4$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) 2,1 (s, SiMe_3)

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{NPSiV}$

$M = 344,60$ g/mol (berechnet)

6.7 1*H*-1,2,4-Azadiphosphole

6.7.1 3,5-Di-*tert*-butyl-1-(2,2-dimethyl)propyl-1*H*-1,2,4-azadiphosphol 45a

Zu einer Lösung von 157 mg **33a** (0,65 mmol) in 5 ml Toluol gibt man unter Rühren bei -78°C 65 mg **43** (0,65 mmol) und läßt auf Raumtemperatur auftauen. Nach 24h entfernt man alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Der Rückstand wird in 20 ml *n*-Pentan aufgenommen und über eine D4-Fritte mit 3cm Celite vom Unlöslichen abgetrennt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und anschließend wird eine Kugelrohrdestillation bei $150^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar durchgeführt.

Ausbeute: 80 mg (87%) weißer Feststoff

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): 258,8 (d, $^2J_{\text{PP}} = 26,2$ Hz)

148,6 (d, $^2J_{\text{PP}} = 26,2$ Hz)

^1H -NMR (C_6D_6): 4,13 (dd, $^3J_{\text{PH}} = 14,4$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 0,7$ Hz, 2H,

$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$,

1,64 (d, $^4J_{\text{HP}} = 1,5$ Hz, 9H, $(\text{CCH}_3)_3$),

1,45 (d, $^4J_{\text{HP}} = 1,7$ Hz, 9H, $(\text{CCH}_3)_3$),

0,96 (s, 9H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): 202,0 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 56,3, 36,0$ Hz, $\text{CC}(\text{CH}_3)_3$),

195,6 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 55,6$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 4,5$ Hz, $\text{CC}(\text{CH}_3)_3$),

61,9 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 16,4$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 3,1$ Hz, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$),

38,5 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 19,6$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 3,9$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$),

37,1 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 34,8, 21,1$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$),

35,4 (dd, $^3J_{\text{CP}} = 11,7, 8,6$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$),

33,1 (d, $^3J_{\text{PC}} = 14,9$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$),

28,8 (s, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

EI-MS (70 eV): m/z = 285 (M^+ , 100%)

270 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 20%)

228 ($\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$, 5%)

$\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{NP}_2$

M = 285,35 g/mol (berechnet)

6.7.2 3,5-Di-*tert*-butyl-1-*n*-propyl-1*H*-1,2,4-azadiphosphol 45b

Zu einer Lösung von 118 mg **33b** (0,28 mmol) in 5 ml Toluol gibt man unter Rühren bei -78°C 28 mg **43** (0,28 mmol) und läßt auf Raumtemperatur auftauen. Nach 24h

entfernt man alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Der Rückstand wird in 20 ml *n*-Pentan aufgenommen und über eine D4-Fritte mit 3cm Celite vom Unlöslichen abgetrennt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und anschließend wird eine Kugelrohrdestillation bei 140°C/10⁻² mbar durchgeführt.

Ausbeute: 39 mg (55%) farbloses Öl

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): 259,3 (d, ²J_{PP} = 29,7 Hz)
154,1 (d, ²J_{PP} = 29,7 Hz)

¹H-NMR (C₆D₆): 4,10 (m, 2H, CH₂CH₂CH₃),
1,62 (d, ⁴J_{HP} = 1,8 Hz, 9H, C(CH₃)₃),
1,46 (ps, ³J_{HH} = 6,8 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₃),
1,36 (d, ⁴J_{PH} = 1,6 Hz, 9H, *t*Bu),
0,81 (t, ³J_{HH} = 6,8 Hz, 3H, CH₂CH₂CH₃)

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): 203,8 (dd, ¹J_{CP} = 45,1, 38,7 Hz, CC(CH₃)₃),
198,6 (dd, ¹J_{CP} = 45,4 Hz, ²J_{PC} = 7,3 Hz, CC(CH₃)₃),
53,1 (dd, ²J_{CP} = 15,4 Hz, ³J_{PC} = 3,0 Hz, CH₂CH₂CH₃),
38,7 (dd, ²J_{CP} = 21,4 Hz, ³J_{PC} = 3,0 Hz, C(CH₃)₃),
37,6 (dd, ²J_{CP} = 33,8, 21,6 Hz, C(CH₃)₃),
35,7 (dd, ³J_{CP} = 12,1, 9,2 Hz, C(CH₃)₃),
33,7 (d, ³J_{PC} = 15,8 Hz, C(CH₃)₃),
19,39 (d, ³J_{PC} = 2,78 Hz, CH₂CH₂CH₃),
11,35 (s, CH₂CH₂CH₃)

EI-MS (70 eV): m/z = 257 (M⁺, 100%)
242 (M⁺-CH₃, 4%)
214 (M⁺-C₃H₇, 5%)

C₁₃H₂₅NP₂

M = 257,30 g/mol (berechnet)

6.7.3 3,5-Di-*tert*-butyl-1-cyclohexyl-1*H*-1,2,4-azadiphosphol 45c

Zu einer Lösung von 199 mg **33c** (0,78 mmol) in 5 ml Toluol gibt man unter Rühren bei -78°C 78 mg **43** (0,78 mmol) und läßt auf Raumtemperatur auftauen. Nach 24h entfernt man alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Der Rückstand wird in 20 ml *n*-Pentan aufgenommen und über eine D4-Fritte mit 3cm Celite vom Unlöslichen abgetrennt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und anschließend wird eine Kugelrohrdestillation bei $180^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ mbar durchgeführt.

Ausbeute: 71 mg (61%) farbloses Öl

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): 250,0 (d, $^2J_{\text{PP}} = 27,1$ Hz)
147,1 (d, $^2J_{\text{PP}} = 27,1$ Hz)

^1H -NMR (C_6D_6): 4,33 (s, 1H, NCH),
2,15 – 0,76 (m, 28H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ und C_6H_{11})

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): 202,5 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 43,2, 39,7$ Hz, $\text{CC}(\text{CH}_3)_3$),
197,6 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 50,0$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 5,2$ Hz, $\text{CC}(\text{CH}_3)_3$),
56,9 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 20,54$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 5,4$ Hz, NCH),
38,7 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 20,0$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 4,0$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$),
37,1 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 30,1, 18,0$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$),
35,0 (dd, $^3J_{\text{CP}} = 10,39, 7,5$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$),
33,9 (d, $^3J_{\text{PC}} = 14,5$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$),
27,30 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4,5$ Hz, CH_2),
23,55 (s, CH_2),
22,7 (s, CH_2)

EI-MS (70 eV): $m/z = 297$ (M^+ , 100%)
 214 ($M^+ - C_6H_{11}$, 17%)
 200 ($M^+ - C_6H_{11}N$, 2%)

$C_{16}H_{29}NP_2$

$M = 297,36$ g/mol (berechnet)

6.8 1*H*-1,2-Azaphosphole

6.8.1 3-*tert*-Butyl-5-phenyl-1-(2,2-dimethyl)propyl-1*H*-1,2-azaphosphol 47a

Zu einer Lösung von 126 mg **33a** (0,52 mmol) in 5 ml Toluol und 1 ml Phenylacetylen (9,11 mmol) gibt man unter Rühren bei -78°C 52 mg **43** (0,52 mmol), läßt das Gemisch auf Raumtemperatur auftauen und rührt weitere 12h. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, der Rückstand in 25 ml Toluol aufgenommen und mittels einer D4-Fritte mit 3cm Celite vom Unlöslichen getrennt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und anschließend wird eine Kugelrohrdestillation bei $150^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar durchgeführt.

Ausbeute: 101 mg (67%) weißer Feststoff

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): 193,1 (s)

^1H -NMR (C_6D_6): 7,21 – 7,01 (m, 5H, Ph),
6,76 (d, $^3J_{\text{PH}} = 6,13$ Hz, 1H, $\text{C}=\text{CH}$),
3,84 (d, $^3J_{\text{PH}} = 7,46$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$),
1,46 (s, 9H, $(\text{CCH}_3)_3$),
0,66 (s, 9H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6):

- 179,75 (d, $^1J_{\text{CP}} = 43,23$ Hz, $\text{CC}(\text{CH}_3)_3$),
- 150,29 (s, CPh),
- 136,11 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3,39$ Hz, *i*-C),
- 129,83 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1,69$ Hz, *o*-C),
- 129,28 (s, *m*-C),
- 128,28 (s, *p*-C),
- 117,59 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5,94$ Hz, $\text{HC}=\text{C}$),
- 59,51 (d, $^2J_{\text{CP}} = 14,41$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 3,1$ Hz, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$),
- 34,45 (d, $^2J_{\text{CP}} = 16,1$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$),
- 33,22 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12,72$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$),
- 30,80 (d, $^3J_{\text{PC}} = 1,69$ Hz, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$),
- 28,38 (s, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

EI-MS (70 eV):

- $m/z = 287$ (M^+ , 100%)
- 272 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 43%)
- 228 ($\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$, 79%)

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{NP}$

$M = 287,39$ g/mol (berechnet)

6.8.2 3-*tert*-Butyl-5-phenyl-1-*n*-propyl-1*H*-1,2-azaphosphol 47b

Zu einer Lösung von 138 mg **33b** (0,64 mmol) in 5 ml Toluol und 1 ml Phenylacetylen Phenylacetylen (9,11 mmol) gibt man unter Rühren bei -78°C 64 mg **43** (0,64 mmol), läßt das Gemisch auf Raumtemperatur auftauen und rührt weitere 12h. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, der Rückstand in 25 ml Toluol aufgenommen und mittels einer D4-Fritte mit 3cm Celite vom Unlöslichen getrennt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und anschließend wird eine Kugelrohrdestillation bei $140^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar durchgeführt.

Ausbeute: 79 mg (47%) farbloses Öl

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): 183,3 (s)

^1H -NMR (C_6D_6): 7,25 – 7,03 (m, 5H, Ph),
6,81 (d, $^3J_{\text{PH}} = 6,01$ Hz, 1H, C=CH),
3,86 (br, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$),
1,39 (d, $^4J_{\text{HP}} = 0,93$ Hz, 9H, C(CH₃)₃),
1,30 (q, $^3J_{\text{HH}} = 6,93$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$),
0,78 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6,93$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): 181,35 (d, $^1J_{\text{CP}} = 42,10$ Hz, CC(CH₃)₃),
148,33 (s, CPh),
136,03 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3,43$ Hz, *i*-C),
129,73 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1,73$ Hz, *o*-C),
129,00 (s, *m*-C),
127,97 (s, *p*-C),
118,30 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6,31$ Hz, HC=C),

51,31 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13,8$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$),
35,13 (d, $^2J_{\text{CP}} = 20,35$ Hz, C(CH₃)₃),
33,78 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12,41$ Hz, C(CH₃)₃),
19,59 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2,17$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$),
11,14 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)

EI-MS (70 eV): m/z = 259 (M^+ , 100%)
216 ($\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$, 7%)

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{NP}$

M = 259,33 g/mol (berechnet)

6.8.3 3-*tert*-Butyl-1-cyclohexyl-5-phenyl-1*H*-1,2-azaphosphol 47c

Zu einer Lösung von 132 mg **33c** (0,52 mmol) in 5 ml Toluol und 1 ml Phenylacetylen Phenylacetylen (9,11 mmol) gibt man unter Rühren bei -78°C 52 mg **43** (0,52 mmol), läßt das Gemisch auf Raumtemperatur auftauen und rührt weitere 12h. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, der Rückstand in 25 ml Toluol aufgenommen und mittels einer D4-Fritte mit 3cm Celite vom Unlöslichen getrennt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und anschließend wird eine Kugelrohrdestillation bei $180^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ mbar durchgeführt.

Ausbeute: 89 mg (57%) weißer Feststoff

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): 179,3 (s)

^1H -NMR (C_6D_6): 7,30 – 7,03 (m, 5H, Ph),
6,80 (d, $^3J_{\text{PH}} = 5,65$ Hz, 1H, C=CH),
4,02 (br, 1H, NCH),
2,10 – 0,65 (m, 19H, C(CH₃)₃ und C₆H₁₁)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): 178,69 (d, $^1J_{\text{CP}} = 44,70$ Hz, CC(CH₃)₃),
149,01 (s, CPh),
135,75 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3,55$ Hz, *i*-C),
130,13 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1,35$ Hz, *o*-C),
129,11 (s, *m*-C),
128,40 (s, *p*-C),
119,39 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6,17$ Hz, HC=C),
53,97 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7,45$ Hz, NCH),
34,53 (d, $^2J_{\text{CP}} = 16,88$ Hz, C(CH₃)₃),
33,09 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10,87$ Hz, C(CH₃)₃),
27,05 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4,33$ Hz, CH₂),
23,50 (s, CH₂),

EI-MS (70 eV): m/z = 299 (M⁺, 100%)
216 (M⁺-C₆H₁₁, 25%)

$$M = 299,40 \text{ g/mol (berechnet)}$$

6.9 Cyclooligomerisierungen von *tert*-Butylphosphaalkin

6.9.1 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-1,3,5-triphospha^{benzol} 49

Zu einer Lösung von 951 mg **14** (0,38 mmol) in 5 ml Toluol gibt man unter Rühren 155 mg **43** (1,55 mmol) und läßt auf Raumtemperatur auftauen. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand säulenchromatographisch an neutralem Aluminiumoxid aufgearbeitet. Mit *n*-Pentan erhält man eine gelbe Fraktion; das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 47 mg (47%) gelber Feststoff

Die analytischen Daten entsprechen den Literatur-Werten^[91]:

$$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR (C}_6\text{D}_6\text{): } 232,6 \text{ (s)}$$
 $^1\text{H-NMR (C}_6\text{D}_6\text{):}$ 1,71 (s, *t*Bu)

6.9.1.1 5,7-Di-*tert*-butyl-3-tris(trimethylsilyl)-3-aza-1,2,4,6-tetraphosphatetra-cyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]-heptan **53**

Die ³¹P-NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionsmischung, liefert weitere Signale, die Verbindung **53** zugeordnet werden. Nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung kann **53** nicht mehr nachgewiesen werden.

³¹P{¹H}-NMR (C₇H₈): -10,3 (m)
 -128,4 (m)

6.9.2 Unselektive Cyclooligomerisierungen

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer Lösung von **33a** (87,3 mg; 0,36mmol), **33b** (73,5 mg; 0,34 mmol) oder **33c** (101,7 mg; 0,34 mmol) in 5 ml Toluol werden unter Rühren bei –78°C vier Äquivalente **43** (144,0 mg; 137,1 mg; 159,8 mg) gegeben und läßt auf Raumtemperatur auftauen. Exemplarisch wird das Reaktionsgemisch von **33a** aufgearbeitet:

Nach Entfernung des Unlöslichen und des Lösungsmittels im Vakuum verbleibt ein Gemisch aus **45**, **54** und **49**. Die Identifikation erfolgt durch Literaturvergleich^[49, 92, 93].

³¹ P{ ¹ H}-NMR (C ₆ D ₆):	+257 (s)	54
	+258 (d), +149 (d)	45a
	+233 (s)	49

^1H-NMR (C_6D_6):	1,10 (s)	54
	1,71 (s)	49
	4,13 (dd), 1,64 (d), 1,45 (d), 0,96(s)	45a

relatives Integrationsverhältnis: 54 : 49 : 45a

7 : 3 : 18

6.9.3 Versuch der Trimerisierung von Methylidinphosphin

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Bei -196°C wird zu einer Lösung von **5** (24 mg; 0,11 mmol) in 5 ml Hexadeuterobenzol ein Überschuß von frisch aufgetautem **55**^[97] (4,84 g; 110 mmol) getropft. Unmittelbar nach Zugabe von **55** wird ein Farbumschlag von rot nach rotbraun beobachtet. Das auftauende Gemisch wird in ein NMR-Röhrchen überführt und der sich bildende Niederschlag unmittelbar vor der Messung abzentrifugiert.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): kein Signal

^{51}V -NMR (C_6D_6): +64 (s)

^1H -NMR (C_6D_6): 4,00 – 3,26 (m)
 1,39 (s)

6.9.4 (μ -Tetraglyme)-bis[trichloro-*tert*-butylimidovanadium(V)] **57**

Zu einer Lösung von 902 mg **5** (3,9 mmol) in 20 ml *n*-Pentan werden bei Raumtemperatur 0,87 ml Tetraglyme (3,9 mmol) getropft. Nach 30minütigem Rühren wird das Reaktionsgemisch vom Flüchtigen und Lösungsmittel im Vakuum befreit, der Niederschlag mit *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute:	1,23 g (92%) curryfarbenes Pulver
^{51}V-NMR (C_6D_6):	+64 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 1150$ Hz)
^1H-NMR (C_6D_6):	4,00 – 3,26 (m, 22H, Tetraglyme), 1,39 (s, 18H, $t\text{C}_4\text{H}_9$)
EI-MS (70 eV):	m/z = 227 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_3\text{NV}^+$, 2%) 212 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_3\text{NV}^+ - \text{CH}_3$, 18%) 57 ($t\text{Bu}$, 100%)
Elementaranalyse:	$\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{O}_5\text{V}_2$ M = 279,13 g/mol (berechnet) ber.: C 31,84% H 5,94% N 4,13% gef.: C 32,09% H 5,99% N 4,26%

6.10 Phosphaalkine als Reaktionspartner von $\text{OVCl}_3 \cdot \text{DME}$ und OTaCl_3

6.10.1 1,2-Dichlor-2-tert-butyl-phosphaethen 60

Eine Suspension von 178 mg **59** (0,59 mmol) in 50 ml Benzol wird bei Raumtemperatur mit 12 mg **43** (0,12 mmol) versetzt. Nach fünftägigem Rühren wird vom Unlöslichen getrennt und die Reaktionslösung bei Normaldruck fraktioniert destilliert.

Ausbeute: 12 mg (70%) farblose Flüssigkeit

Siedepunkt: 121°C / 983 mbar

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): 271,1 (s)

^1H -NMR (C_6D_6): 0,81 (d, $^4J_{\text{PH}} = 2,5 \text{ Hz}$, *t*Bu)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): 203,4 (d, $^1J_{\text{PC}} = 39,8 \text{ Hz}$, P=C),
29,94 (d, $^2J_{\text{PC}} = 14,41 \text{ Hz}$, *Ct*Bu),
15,78 (s, C(CH₃)₃)

EI-MS (70 eV): m/z = 170 (M^+ , 22,7%)
135 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 1,8%)
35 (Cl, 100%)

$\text{C}_5\text{H}_9\text{Cl}_2\text{P}$

M = 171,01 g/mol (berechnet)

6.10.2 1,2-Dichlor-2-(1-adamantyl)-phosphaethen **61**

Methode A:

Eine Suspension von 220 mg **59** (0,73 mmol) in 50 ml Benzol wird bei Raumtemperatur mit 43 mg **62** (0,24 mmol) versetzt. Nach zehntätigem Rühren wird vom Unlöslichen getrennt und die Reaktionslösung im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Anschließend wird das Produkt durch Kugelrohrdestillation bei 130°C/10⁻² mbar gereinigt.

Ausbeute: 17,9 mg (30%) farbloser Feststoff

Methode B:

Zu einer Lösung von 181 mg **58** (0,68 mmol) in 10 ml Toluol werden bei -78°C 61 mg **62** (0,34 mmol) in 5 ml Toluol getropft. Nach Auftauen der Reaktionslösung wird 24h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Unlösliche abgetrennt. Die Lösung wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und das Produkt durch Kugelrohrdestillation bei $130^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ mbar gereinigt.

Ausbeute: 73,7 mg (87%, bezogen auf **43**) farbloser Feststoff

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): 274,98 (s)

^1H -NMR (C_6D_6): 2,25-1,38 (m, 1-Ad)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): 203,83 (d, $^1J_{\text{PC}} = 67,0$ Hz, C=P),
47,94 (d, $^2J_{\text{PC}} = 23,4$ Hz, AdC),
43,54 (d, $^3J_{\text{PC}} = 14,41$ Hz, AdC),
37,07 (s, AdC),
29,45 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2,55$ Hz, AdC)

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{P}$

M = 249,12 g/mol (berechnet)

6.10.3 1,2,3,4-Tetrachloro-3,4-di-*tert*-butyl-1,2-diphosphetan **64**

Zu einer Lösung von 510 mg **58** (1,94 mmol) in 15 ml Toluol werden bei -78°C 97 mg **43** (0,97 mmol) getropft. Nach Auftauen der Reaktionslösung wird 24h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Unlösliche abgetrennt. Die Lösung wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und das Produkt durch Kugelrohrdestillation bei $110^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ mbar gereinigt.

Ausbeute: 153,9 mg (93%, bezogen auf **43**) farbloses Öl

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): 23,89 (s)

^1H -NMR (C_6D_6): 1,15 (d, $^4J_{\text{PH}} = 0,48$ Hz, *t*Bu)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): 45,68 (pt, $^1J_{\text{PC}} = ^2J_{\text{PC}} = 17,5$ Hz, C-P),
30,75 (pt, $^3J_{\text{PC}} = ^4J_{\text{PC}} = 3,8$ Hz, C(CH₃)₃),
37,61 (pt, $^2J_{\text{PC}} = ^3J_{\text{PC}} = 7,1$ Hz, C(CH₃)₃)

EI-MS (70 eV): m/z = 341 (M⁺, 6,39%)
326 (M⁺ - CH₃, 19,43%)
307 (M⁺ - Cl, 9,89%)
270 (M⁺ - Cl₂, 33,26%)
57 (C₄H₉, 100%)

Elementaranalyse: C₁₀H₁₈Cl₄P₂
M = 342,01 g/mol (berechnet)
ber.: Cl 41,46%
gef.: Cl 41,37%

6.11 Reaktionen des 1,2-Dimethoxoethan-dichloro-*tert*-butylimidovanadium(IV) **32**

6.11.1 Tris(triphenylsiloxo)-*tert*-butylimidovanadium(V) **68a**

Zu einer Suspension von 282 mg **32** (1,0 mmol) in 10 ml Toluol gibt man bei -78°C eine Suspension von 561 mg Li(OSiPh)_3 (2,0 mmol) in 10 ml Toluol. Anschließend läßt man auf Raumtemperatur auftauen und rührt weitere 12h. Nach Entfernen des unlöslichen Niederschlags wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand bei -78°C aus *n*-Pentan umkristallisiert.

Ausbeute: 376,46 mg (39,7%) gelber Feststoff

Die analytischen Daten entsprechen den Literatur-Werten^[23]:

^{51}V -NMR (C_6D_6): -671 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 880 \text{ Hz}$)

Elementaranalyse: $\text{C}_{58}\text{H}_{54}\text{NO}_3\text{Si}_3\text{V}$
M = 948,27 g/mol (berechnet)
ber.: C 73,46% H 5,74% N 1,48%
gef.: C 71,9% H 5,5% N 1,67%

6.11.2 Tris(*iso*-propoxo)-*tert*-butylimidovanadium(V) **68b**

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer Lösung/Suspension des Dichlorids **32/69** in THF/Toluol (je 10 ml) werden ein bzw. zwei Äquivalente LiO^iPr in Toluol/THF (je 10 ml) bei -78°C gegeben. Nach 12h

Rühren bei Raumtemperatur wird vom Unlöslichen getrennt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt aus *n*-Pentan bei -78°C umkristallisiert.

Ansatz: 76,4 mg **32** (0,27 mmol); 17,8 mg LiOiPr (0,27 mmol) (1:1 in THF)

107,0 mg **69** (0,31 mmol); 20,5 mg LiOiPr (0,31 mmol) (1:1 in Toluol)

105,7 mg **32** (0,37 mmol); 49,4 mg LiOiPr (0,75 mmol) (2:1 in THF)

113,9 mg **69** (0,33 mmol); 44,3 mg LiOiPr (0,67 mmol) (2:1 in Toluol)

Ausbeute: 35,6% gelbes Öl (für **32** in THF; 2 Äquivalente LiOiPr)

^{51}V -NMR (C_6D_6): -704 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 430$ Hz)

Elementaranalyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{NO}_3\text{V}$
M = 299,33 g/mol (berechnet)
ber.: V 17,02%
gef.: V 17,5%

6.11.3 Tris(*tert*-butylthiolato)-*tert*-butylimidovanadium(V) **73a**

Zu einer Suspension von 141 mg **32** (0,5 mmol) in 10 ml Toluol gibt man bei -78°C eine Suspension von 96 mg LiStBu (1,0 mmol) in 10 ml Toluol. Anschließend läßt man auf Raumtemperatur auftauen und rührt weitere 12h. Nach Entfernen des unlöslichen Niederschlags wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand bei -78°C aus *n*-Pentan umkristallisiert.

Ausbeute: 60,8 mg (31,2%) gelber Feststoff

Die analytischen Daten entsprechen den Literatur-Werten^[23].

^{51}V -NMR (C_6D_6): +442 (t, $^1J_{\text{NV}} = 89 \text{ Hz}$)

Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NS}_3\text{V}$
 $M = 389,60 \text{ g/mol}$ (berechnet)
ber.: V 13,07%
gef.: V 12,8%

6.11.4 Tris(*p*-tolylthiolato)-*tert*-butylimidovanadium(V) 73b

Zu einer Suspension von 223 mg **32** (0,8 mmol) in 10 ml Toluol gibt man bei -78°C eine Suspension von 205 mg $\text{LiS}(p\text{-Tol})$ (1,6 mmol) in 10 ml Toluol. Anschließend lässt man auf Raumtemperatur auftauen und rührt weitere 12h. Nach Entfernen des unlöslichen Niederschlags wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand bei -78°C aus Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 151 mg (39%) dunkelroter Feststoff

^{51}V -NMR (C_6D_6): +372,6 (t, $^1J_{\text{VN}} = 112 \text{ Hz}$)

^1H -NMR (C_6D_6): 7,46-7,42 (m, 6H, *o*-H),
6,78-6,74 (m, 6H, *m*-H),
2,07 (s, 9H, CH_3),
1,42 (s, 9H, $t\text{C}_4\text{H}_9$)

^{13}C -NMR (C_6D_6): 137,4 (s, Ph),
134,4 (s, Ph),
130,0 (s, Ph),
129,0 (s, Ph),
32,4 (s, CH_3),
21,0 (s, CH_3)

das quartäre C-Atom ist aufgrund des linienverbreiternden Einflusses der Quadrupol-Kerne ^{51}V und ^{14}N nicht sichtbar

EI-MS (70 eV): $m/z = 246 (\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{S}_2^+, 100\%)$

Elementaranalyse: $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{S}_3\text{NV}$
 $M = 491,64 \text{ g/mol}$ (berechnet)
ber.: V 10,36%
gef.: V 10,43%

6.11.5 Umsetzung mit Lithiumphenylselenolat

Zu einer Suspension von 274 mg **32** (0,97 mmol) in 15 ml Toluol gibt man bei -78°C eine Suspension von 316 mg LiSePh (1,94 mmol) in 10 ml Toluol. Anschließend läßt man auf Raumtemperatur auftauen und rührt weitere 30min. Aufgrund der Instabilität des Produkts kann nur die Reaktionslösung ^{51}V -NMR-spektroskopisch untersucht werden.

^{51}V -NMR (C_6D_6): $+734 \text{ (s, } \Delta\nu_{1/2} = 460 \text{ Hz)}$

6.11.6 Tris(di-iso-propylamido)-tert-butyylimidovanadium(V) **77**

Zu einer Suspension von 952 mg **32** (3,36 mmol) in 15 ml Toluol wird bei -78°C eine Suspension von 720,1 mg LiNiPr_2 (6,73 mmol) in 20 ml Toluol gegeben. Die Reaktionslösung wird aufgetaut und 15h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abtrennung des Unlöslichen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt aus *n*-Pentan bei -78°C umkristallisiert.

Ausbeute: 609 mg (43%) rotbrauner, viskoser Feststoff

^{51}V -NMR (C_6D_6): -272 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 270$ Hz)

^1H -NMR (C_6D_6): 2,83 (br, 6H, CH),
1,72 (s, 9H, *t*Bu),
1,36 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 18H, CH_3),
0,99 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5,9$ Hz, 18H, CH_3)

EI-MS (70 eV): $m/z = 422$ (M^+ , 33,18%)
 320 ($\text{M}^+ - \text{NiPr}_2$, 100%)

Elementaranalyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{51}\text{N}_4\text{V}$
 $M = 422,62$ g/mol (berechnet)
ber.: V 12,05%
gef.: V 11,93%

6.11.7 Tetrakis(*tert*-butylamido)bis(μ -*tert*-butylimido)divanadium(IV) 79

Zu einer Suspension von 615 mg **32** (2,17 mmol) in 10 ml Toluol wird bei -78°C eine Suspension von 344 mg LiNiPr_2 (4,34 mmol) in 15 ml Toluol gegeben. Die Reaktionslösung wird aufgetaut und 13h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abtrennung des Unlöslichen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt aus Toluol bei -78°C umkristallisiert.

Ausbeute: 729 mg (63%) roter, viskoser Feststoff

^{51}V -NMR (C_6D_6): +497 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 430$ Hz)

^1H -NMR (C_6D_6): 9,1 (br, 4H, NH),
1,92 (s, 18H, *Nt*Bu),
1,17 (s, 36H, $\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$),

EI-MS (70 eV): $m/z = 532$ (M^+ , 2,4%)
475 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$, 1,2%)
179 ($\text{M}^+/2 - \text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}$, 5,6%)
57 (*t*Bu, 100%)

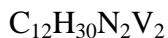
Elementaranalyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{58}\text{N}_6\text{V}_2$
 $M = 532,65$ g/mol (berechnet)
ber.: V 19,13%
gef.: V 19,03%

6.11.8 Bis(μ -*tert*-butylimido)tetramethyldivanadium(IV) 81

Zu einer -78°C kalten Suspension von 72 mg **32** (0,254 mmol) in 2 ml d^8 -Toluol gibt man tropfenweise unter Rühren 473,7 μl Methyllithium (1,6 M in Diethylether, 0,508 mmol). Anschließend wird die Reaktionslösung aufgetaut und der Diethylether bei Raumtemperatur im Vakuum größtenteils entfernt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung wird ohne weitere Aufarbeitung durchgeführt, Isolationsversuche schlagen aufgrund von Zersetzung fehl.

^{51}V -NMR (C_7D_8): +1604 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 130$ Hz)

^1H -NMR (C_7D_8): 1,46 ppm (s, *t*Bu)



M = 304,27 g/mol (berechnet)

6.11.8.1 Trimethyl-*tert*-butylimidovanadium(V) 82

Zu einer Lösung von 101 mg **5** (0,44 mmol) in 10ml Toluol werden bei -78°C 1230,9 μl Methyllithium (1,6 M in Diethylether, 1,32 mmol) getropft. Anschließend wird die Reaktionslösung aufgetaut und ohne weitere Aufarbeitung NMR-spektroskopisch untersucht. Isolationsversuche scheitern aufgrund von Zersetzung.

^{51}V -NMR (C_7H_8): +867,3 (t, $^1J_{\text{VN}} = 81,4 \text{ Hz}$)



M = 167,17 g/mol (berechnet)

6.11.9 Umsetzung mit *n*-Butyllithium bzw. *tert*-Butyllithium

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer -78°C kalten Suspension von **32** in Toluol gibt man tropfenweise zwei Äquivalente des Butyllithiums. Anschließend wird das Reaktionsgemisch aufgetaut und die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht.

Bei der Umsetzung mit *tert*-Butyllithium wird das gebildete Olefin mit leichtem Argonstrom in -10°C kaltes CCl_4 geleitet. Die NMR-spektroskopische Vermessung dieser Lösung liefert die durch Literatur-Vergleich^[110] bestätigten Daten für 2-Methylprop-1-en.

6.11.10 Tris(trimethylsilylmethyl)-*tert*-butylimidovanadium(V) 84

Zu einer Suspension von 100,9 mg 32 (0,357 mmol) in 10 ml Toluol gibt man bei -78°C 66,6 mg Trimethylsilylmethylolithium (0,714 mmol). Anschließend wird das Reaktionsgemisch aufgetaut, zwei Stunden gerührt und das Unlösliche abgetrennt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Produkt analysiert.

Ausbeute: 41,1 mg (30 %) brauner Feststoff

Die analytischen Daten entsprechen den Literatur-Werten^[25]:

^{51}V -NMR (C_6D_6): +877,9 (t, $^1J_{\text{VN}} = 86,8 \text{ Hz}$)

6.11.11 Tris(neopentyl)-*tert*-butylimidovanadium(V) 85

Zu einer Suspension von 277,5 mg 32 (0,998 mmol) in 60 ml Toluol gibt man bei -78°C eine Suspension von 153,1 mg Neopentyllithium (1,961 mmol) in 20 ml Toluol. Anschließend wird das Reaktionsgemisch aufgetaut, drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Unlösliche abgetrennt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Produkt analysiert.

Ausbeute: 147,4 mg (47 %) gelbbrauner Feststoff

Die analytischen Daten entsprechen den Literatur-Werten^[59]:

^{51}V -NMR (C_6D_6): +879 (t, $^1J_{\text{VN}} = 90 \text{ Hz}$)

^1H -NMR (C_6D_6): 1,76 (s, 9H, NC_4H_9)
1,10 (s, 27H, CH_3)

6.11.12 Umsetzungen mit Cyclopentadienyllithium

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer Lösung/Suspension des Dichlorids **32/69** in THF/Toluol werden ein bzw. zwei Äquivalente LiCp in Toluol/THF bei -78°C gegeben. Nach Rühren bei Raumtemperatur wird vom Unlöslichen getrennt und die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht bzw. das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

6.11.12.1 Umsetzung von 32 mit LiCp (1:1) in Toluol

Ansatz: 134,5 mg 32 (0,48 mmol); 34,3 mg LiCp (0,48 mmol) in je 10 ml Toluol

Die Reaktionslösung wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, das Produktgemisch aus Toluol umkristallisiert und NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch untersucht. Ausbeute: 102,4 mg

^{51}V -NMR (C_6D_6):

-456 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 420$ Hz) Zuordnung durch Literatur-Vergleich^[26] zu **88**

-727 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 250$ Hz) Zuordnung durch Vergleich mit **91**

EI-MS (70 eV): m/z = 443 (**89⁺**, 2%),
257 (88⁺, 12,3%),
55 (C₅H₅, 100%)

weiteres Signal im Rohprodukt:

$$^{51}\text{V-NMR (C}_7\text{H}_8\text{):} \quad +1044 \text{ (s)}$$

6.11.12.2 Umsetzung von 32 mit LiCp in Toluol (1:2), THF (1:1 und 1:2) / Umsetzung von 69 mit LiCp in Toluol (1:1)

Ansatz: 114,5 mg 32 (0,41 mmol); 29,2 mg LiCp (0,41 mmol) in je 10 ml Toluol
167,4 mg 32 (0,59 mmol); 85,5 mg LiCp (1,19 mmol) in je 15 ml Toluol
123,7 mg 32 (0,44 mmol); 31,6 mg LiCp (0,44 mmol) in je 10 ml THF
187,6 mg 32 (0,66 mmol); 95,8 mg LiCp (1,33 mmol) in je 10 ml THF
235,6 mg 69 (0,68 mmol); 49,2 mg LiCp (0,68 mmol) in je 10 ml Toluol

Nach erfolgter Umsetzung wird vom Unlöslichen abgetrennt, das Lösungsmittel (THF bzw. Toluol) im Vakuum entfernt und der zurückbleibende Feststoff aus Toluol umkristallisiert.

⁵¹V-NMR (C₆D₆): -456 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 420 Hz) Zuordnung durch Literatur-Vergleich^[26] zu **88**

EI-MS (70 eV): m/z = 257 (**88**⁺, 8%)
186 (**88**⁺-NtBu, 60%)

weiteres Signal im Rohprodukt bei der 1:1 Umsetzung in Toluol:

⁵¹V-NMR (C₇H₈): +1044 (s)

6.11.12.3 Umsetzung von 69 mit LiCp in Toluol (1:1) und PMe₃

Ansatz: 178,9 mg 69 (0,52 mmol), 37,3 mg LiCp (0,52 mmol) in je 10 ml Toluol, 1ml PMe₃

Der toluolischen Lösung von **69** wird ein Überschuß an PMe₃ zugegeben; danach erfolgt die Umsetzung mit LiCp (s. Allgemeine Arbeitsvorschrift).

Die Reaktionslösung wird ohne weitere Aufarbeitung NMR-spektroskopisch untersucht.

^{51}V -NMR (C_7H_8): -104 (pt, $^1J_{\text{VP}} = 397 \text{ Hz}$)
Zuordnung durch Literatur-Vergleich^[49] zu **92**

^{31}P -NMR (C_7H_8): +103 (o, $^1J_{\text{VP}} = 397 \text{ Hz}$)
Zuordnung durch Literatur-Vergleich^[49] zu **92**
-62 ppm (freies PMe_3)

Der bei der Reaktion anfallende curryfarbene Niederschlag wird massenspektrometrisch untersucht.

EI-MS (70 eV): $m/z =$ 257 (**88**⁺, 4,3%)
242 (**88**⁺-Me, 6,5%)
227 (**88**⁺- C_2H_6 , 2,3%)
207 (**88**⁺- CH_3Cl , 4,4%)
186 (**88**⁺- $\text{C}_4\text{H}_9\text{ClN}$, 16,0%)
76 (PMe_3 , 100%)

Elementaranalyse: gef.: C 41,10% H 7,79% N 4,12% V 14,8%
ber.: N 4,19% V 15,2%

6.11.12.4 Chloro(η^5 -cyclopentadienyl)(η^3 -cyclopentadienyl)-tert-butylimidovanadium(V) 91

Zu einer Lösung von 1003,1 mg **5** (4,39 mmol) in 25 ml THF wird bei -78°C eine Lösung von 632,5 mg LiCp (8,78 mmol) in 20 ml THF getropft. Die Reaktionslösung wird aufgetaut und 17h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in Toluol aufgenommen, das Unlösliche abgetrennt und aus Toluol umkristallisiert.

Der erhaltene braune Feststoff (347 mg) besteht aus zwei Komponenten, die NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch identifiziert werden.

^{51}V -NMR (C_6D_6): -457 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 420$ Hz) Zuordnung durch Literatur-Vergleich^[26] zu **88**
-727 (s, $\Delta\nu_{1/2} = 400$ Hz)

^1H -NMR (C_6D_6): 6,17 (s, C_5H_5) **91** zuzuordnen;
6,16 (s, C_5H_5) **91** zuzuordnen
zusammen integriert: 10H
1,04 (s, 9H, C_4H_9) **91** zuzuordnen

6,03 (s, 4H, C_5H_5) **88** zuzuordnen
1,01 (s, 7H, C_4H_9) **88** zuzuordnen

aus dem Integrationsverhältnis ergibt sich folgendes Verhältnis:

91 : 88

5 : 4

EI-MS (70 eV): $m/z =$ 287 (91^+ , 24,8%)
257 (88^+ , 7,1%)
242 ($88^+ - \text{CH}_3$, 5,3%)
222 ($\text{C}_9\text{H}_{14}\text{NVCl}^+$, 20,1%)
206 ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NVCl}^+$, 29,8%)
186 (CpCl_2V^+ , 12,1%)
57 (C_4H_9^+ , 17,1%)
55 (C_5H_5^+ , 17,6%)

91: $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{ClNV}$

$M = 287,71$ g/mol (berechnet)

6.11.12.5 Biscyclopentadienyl-*tert*-butylimidovanadium(IV) 94

Zu einer Lösung von 737,4 mg **5** (3,23 mmol) in 20 ml THF werden bei -78°C 698,6 mg LiCp (9,70 mmol) in 20 ml THF getropft. Die aufgetaute Reaktionslösung wird 24h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird in Toluol aufgenommen, vom Unlöslichen getrennt und erneut im Vakuum getrocknet. Im Hochvakuum wird bei 50° Wasserbadtemperatur das farblose Dicyclopentadien $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ entfernt und anschließend der zurückbleibende Feststoff aus Pentan umkristallisiert.

Ausbeute: 293,3 mg (36%) brauner Feststoff

EI-MS (70 eV): $m/z = 504$ (2M^+ , 41,9%)
252 (M^+ , 1,9%)
195 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$, 1,9%)
181 ($\text{M}^+ - \text{NtBu}$, 28,5)
66 (C_5H_5 , 100%)

Elementaranalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NV}$
 $M = 252,25$ g/mol (berechnet)
283 g/mol (gefunden)
ber.: V 20,19%
gef.: V 21,1%

7 Abkürzungsverzeichnis

1-Ad	1-Adamantyl
<i>n</i> Bu	<i>n</i> -Butyl
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
CI	Chemische Ionisation
Cp	Cyclopentadienyl
cyclohex	Cyclohexyl
DME	Dimethoxoethan
EI	Elektronenstoßionisation
IR	Infrarot
L	Ligand
M	Metall
Me	Methyl
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
neop	Neopentyl
Ph	Phenyl
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
py	Pyridin
R	Organischer Rest
RT	Raumtemperatur
RSA	Röntgenstrukturanalyse
THF	Tetrahydrofuran
Tms	Trimethylsilyl
<i>p</i> -Tol	<i>para</i> -Tolyl
VE	Valenzelektronen

8 Literatur

- [1] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 3. Aufl., B. G. Teubner Verlag, Stuttgart, **1993**.
- [2] D. E. Wigley, *Progress in Inorganic Chemistry*, **1994**, Vol. 42, 238.
- [3] H. Bürger, O. Smrekar, U. Wannagat, *Mh. Chem.* **1964**, 95, 293.
- [4] A. Slawisch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, 374, 291.
- [5] J. Strähle, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, 338, 287.
- [6] F. Preuss, W. Towae, *Z. Naturforsch.* **1981**, 36b, 1130.
- [7] F. Preuss, E. Fuchslocher, E. Leber, W. Towae, *Z. Naturforsch.* **1989**, 44b, 271.
- [8] E. Schweda, K. D. Scherfise, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 528, 117.
- [9] M. Witt, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3476.
- [10] F. Preuss, U. Fischbeck, F. Tabellion, J. Perner, W. Frank, G. Reiss, *Z. Naturforsch.* **2001**, 56b, 255.
- [11] D. D. Devore, J. D. Lichtenhan, F. Takusagawa, E. A. Maatta, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7408.
- [12] D. E. Wheeler, J.-F. Wu, E. A. Maatta, *Polyhedron* **1998**, 17(5-6), 969.
- [13] J. de With, A. D. Horton, A. G. Orpen, *Organometallics* **1990**, 9, 2207.
- [14] I. K. Meyer, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3069.
- [15] E. A. Maatta, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2561.
- [16] F. Preuss, W. Towae, V. Kruppa, E. Fuchslocher, *Z. Naturforsch.* **1984**, 39b, 1510.
- [17] A. Slawisch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, 374, 291.
- [18] S. C. Critchlow, M. E. Lerchen, R. C. Smith, N. M. Doherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8071.
- [19] D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, A. N. M. Jelfs, R. L. Short, *Polyhedron* **1983**, 2, 849.
- [20] J.-K. F. Buijink, J. H. Teuben, H. Kooijman, A. L. Spek, *Organometallics* **1994**, 13, 2922.

- [21] F. Preuss, E. Fuchslocher, W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **1985**, 40b, 363.
- [22] F. Preuss, E. Fuchslocher, W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **1985**, 40b, 1040.
- [23] F. Preuss, H. Noichl, J. Kaub, *Z. Naturforsch.* **1986**, 41b, 1085.
- [24] F. Preuss, M. Steidel, R. Exner, *Z. Naturforsch.* **1990**, 45b, 1618.
- [25] F. Preuss, H. Becker, *Z. Naturforsch.* **1986**, 41b, 185.
- [26] F. Preuss, H. Becker, H.-J. Häusler, *Z. Naturforsch.* **1987**, 42b, 881.
- [27] F. Preuss, H. Becker, T. Wieland, *Z. Naturforsch.* **1990**, 45b, 191.
- [28] F. Preuss, T. Wieland, J. Perner, G. Heckmann, *Z. Naturforsch.* **1992**, 47b, 1355.
- [29] F. Preuss, M. Steidel, M. Vogel, G. Overhoff, G. Hornung, W. Towae, W. Frank, G. Reiß, S. Müller-Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1220.
- [30] F. Preuss, T. Wieland, B. Günther, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 609, 45.
- [31] K. R. Birdwhistell, T. Boucher, M. Ensminger, S. Harris, M. Johnson, S. Toporek, *Organometallics* **1993**, 12, 1023.
- [32] K. R. Birdwhistell, J. Lanza, J. Pasos, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 584, 200.
- [33] F. Preuss, persönliche Mitteilung.
- [34] N. M. Doherty, S. C. Critchlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7906.
- [35] N. W. Hoffman, N. Prokopuk, M. J. Robbins, C. M. Jones, N. M. Doherty, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4177.
- [36] C. M. Jones, N. M. Doherty, *Polyhedron* **1995**, 14(1), 81.
- [37] J. Strähle, H. Bärnighausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, 357, 325.
- [38] B. M. Schomber, J. W. Ziller, N. M. Doherty, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4488.
- [39] J.-I. Song, S. Gambarotta, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1258.
- [40] F. Preuss, G. Hornung, W. Frank, G. Reiß, S. Müller-Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1663.
- [41] K.-P. Lörcher, J. Strähle, I. Walker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 452, 123.
- [42] F. Montilla, A. Monge, E. Gutierrez-Puebla, A. Pstor, D. del Rio, N. C. Hernandez, J. F. Sanz, A. Galindo, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4462.
- [43] [a] G. Hornung, *Dissertation* **1993**, Universität Kaiserslautern.
[b] M. Billen, *Diplomarbeit* **1998**, Universität Kaiserslautern.

- [44] K.L. Sorensen, M. E. Lerchen, J. W. Ziller, N. M. Doherty, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2679.
- [45] C. M. Jones, M. E. Lerchen, C. J. Church, B. M. Schomber, N. M. Doherty, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1679.
- [46] J. de With, A. D. Horton, A. G. Orpen, *Organometallics* **1993**, *12*, 1493.
- [47] F. Tabellion, A. Nachbauer, S. Leininger, C. Peters, M. Regitz, F. Preuss, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1318.
- [48] A. Mack, F. Tabellion, C. Peters, A. Nachbauer, U. Bergsträsser, F. Preuss, M. Regitz, *Phosphorous, Sulfur and Silicon* **1999**, *144-146*, 261.
- [49] F. Tabellion, *Dissertation* **1998**, Universität Kaiserslautern.
- [50] F. Tabellion, C. Peters, U. Fischbeck, M. Regitz, F. Preuss, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4558.
- [51] U. Fischbeck, *Diplomarbeit* **1998**, Universität Kaiserslautern.
- [52] C. Peters, *Dissertation* **1999**, Universität Kaiserslautern.
- [53] C. Peters, F. Tabellion, A. Nachbauer, F. Preuss, M. Regitz, *Organometallics*, zur Veröffentlichung eingereicht.
- [54] C. Peters, F. Tabellion, M. Schröder, U. Bergsträßer, F. Preuss, M. Regitz, *Synthesis* **2000**, *3*, 417.
- [55] F. Preuss, H. Becker, J. Kaub, W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **1988**, *43b*, 1195.
- [56] J.-K. F. Buijink, A. Meetsma, J. H. Teuben, H. Kooijman, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 161.
- [57] J. Ruiz, M. Vivanco, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1991**, 214.
- [58] G. A. Solan, P. G. Cozzi, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Organometallics* **1994**, *13*, 2572.
- [59] F. Preuss, G. Overhoff, H. Becker, H. J. Häusler, W. Frank, G. Reiß, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1827.
- [60] F. Tabellion, *Diplomarbeit* **1995**, Universität Kaiserslautern.
- [61] [a] G. Hornung, persönliche Mitteilung.
- [b] F. Preuss, L. Ogger, *Z. Naturforsch.* **1982**, *37b*, 957.

- [62] F. Montilla, N. C. Hernandez, D. del Rio, J. F. Sanz, A. Pastor, A. Galindo, *Organometallics* **2000**, *19*, 304.
- [63] K. D. Scherfise, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 538, 119.
- [64] W. Massa, S. Wodcadlo, S. Lotz, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 587, 79.
- [65] G. W. A. Fowles, P. T. Greene, *J. Chem. Soc. (A)* **1967**, 1869.
- [66] W. Martin, persönliche Mitteilung.
- [67] J. M. Griffiths, D. Nicholls, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1970**, 713.
- [68] F. Becker, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *51*, C9 - C10.
- [69] A. F. Shihada, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 408, 9.
- [70] C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1448.
- [71] T. R. Cundari, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7879.
- [72] K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 451.
- [73] D. Rehder, *Bull. Magn. Reson.* **1982**, *4*, 33.
- [74] H. A. Rupp, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, 377, 105.
- [75] [a] M. Regitz in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorous Chemistry*, (Eds.: M. Regitz, O. J. Scherer), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1990**, pp. 58.
- [b] P. Binger in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorous Chemistry*, (Eds.: M. Regitz, O. J. Scherer), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1990**, pp. 90.
- [76] M. Regitz in *Organic Synthesis via Organometallics*, (Eds.: D. Enders, H.-J. Gais, W. Keim), Vieweg Verlag, Braunschweig, **1993**, pp. 93.
- [77] R. Streubel, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 478.
- [78] H. Becker, *Dissertation* **1986**, Universität Kaiserslautern.
- [79] E. Fuchs, B. Breit, H. Heydt, W. Schoeller, T. Busch, C. Krüger, P. Betz, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2843.
- [80] E. Fuchs, F. Krebs, H. Heydt, M. Regitz, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 759.
- [81] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart, **1991**.

- [82] J. C. Tebby, *CRC Handbook of Phosphorous-31 Nuclear Magnetic Resonance Data*, CRC Press, Florida, **1991**.
- [83] A. Bernd, *Diplomarbeit* **1999**, Universität Kaiserslautern.
- [84] F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, D. J. Wilson, F. Tabellion, U. Fischbeck, F. Preuss, M. Regitz, L. Nyulaszi, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1999**, 2363.
- [85] A. S. Ionkin, S. N. Ignat'eva, I. A. Litvinov, V. A. Naumov, B. A. Arbuzov, *Heteroatom Chem.* **1991**, 2(5), 577.
- [86] [a] M. Regitz, S. Krill, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1996**, 115, 99.
[b] M. Hermesdorf, M. Birkel, H. Heydt, M. Regitz, P. Binger, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1989**, 46, 31.
- [87] K. Karaghiosoff in Ref. [75], pp. 463.
- [88] K. Karaghiosoff, H. Klehr, A. Schmidpeter, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 410.
- [89] W. Rösch, T. Facklam, M. Regitz, *Tetrahedron* **1987**, 43, 3247.
- [90] A. Nachbauer, Dissertation **1997**, Universität Kaiserslautern.
- [91] P. Binger, S. Leininger, J. Stannek, B. Gabor, R. Mynott, J. Bruckmann, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2411.
- [92] T. Wettling, J. Schneider, O. Wagner, C. G. Kreiter, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1035.
- [93] diese Arbeit.
- [94] M. Hofman, P. v. R. Schleyer, M. Regitz, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 3291.
- [95] J. C. Guillemin, T. Janati, P. Guenot, P. Savignac, J. M. Denis, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 191.
- [96] M. Hofmann, persönliche Mitteilung.
- [97] W. Fiedler, Dissertation **1996**, Universität Kaiserslautern.
- [98] T. Schmidt, Dissertation **2000**, Universität Kaiserslautern.
- [99] F. Tabellion, persönliche Mitteilung.
- [100] A. Mack, Dissertation **2000**, Universität Kaiserslautern.
- [101] M. A. Hamid, *Pakistan J. Sci. Ind. Res.* **1985**, 28, 75.
- [102] R. Appel, A. Westerhaus, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 578.

- [103] P. Binger, T. Wettling, R. Schneider, F. Zurmühlen, U. Bergsträßer, J. Hoffmann, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 208.
- [104] F. Knoch, S. Kummer, U. Zenneck, *Synthesis* **1996**, 265.
- [105] F. Preuss, F. Tabellion, G. Overhoff, G. Reiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1665.
- [106] J. Mason, *Polyhedron* **1989**, 8, 1657.
- [107] F. Preuss, F. Tabellion, *Z. Naturforsch.* **2000**, 55b, 735.
- [108] M. Vogel, *Dissertation* **1999**, Universität Kaiserslautern.
- [109] M. Vogel, persönliche Mitteilung.
- [110] J. Pallagi, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 6556.
- [111] F. Preuss, M. Billen, F. Tabellion, G. Wolmershäuser, *Z. anorg. allg. Chem.* **2000**, 626, 2446.
- [112] J. Perner, *Dissertation* **1995**, Universität Kaiserslautern.
- [113] M. Billen, persönliche Mitteilung.
- [114] N. Wiberg, H.-W. Häring, U. Schubert, *Z. Naturforsch.* **1980**, 35b, 599.
- [115] R. G. Kidd, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1978**, 10A, 1.
- [116] D. Rehder, *Magn. Reson. Rev.* **1984**, 9, 125.
- [117] F. Preuss, W. Towae, V. Kruppa, E. Fuchslocher, *Z. Naturforsch.* **1984**, 39b, 1510.
- [118] F. Preuss, J. Perner, *Z. Naturforsch.* **2000**, 55b, 1.
- [119] J. P. Le Ny, J. A. Osborn, *Organometallics* **1991**, 10, 1546.
- [120] D. C. Bradley, S. R. Hodge, J. D. Runnacles, M. Hughes, J. Mason, R. L. Richards, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1663.
- [121] M. L. Blohm, D. E. Fjare, W. L. Gladfelter, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2301.
- [122] L. Pauling, *The nature of the chemical bond*, Ithaca, New York, **1960**.
- [123] W.-H. Leung, A. A. Danopoulos, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton, Trans.* **1991**, 2051.
- [124] J. de With, A. D. Horton, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 958.
- [125] W. Rösch, U. Hees, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1629.
- [126] F. Preuss, G. Lambing, S. Müller-Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1812.

- [127] T. Allspach, M. Regitz, G. Becker, W. Becker, *Synthesis* **1986**, 31.
- [128] E. Negishi, D. R. Swanson, C. J. Rousset, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 5406.
- [129] R. R Schrock, J. D. Fellmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 3359.
- [130] J. F. Keana, M. D. Ogan, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7951.
- [131] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2nd Edition, Pergamon Press, New York, **1980**.
- [132] F. Preuss, J. Perner, W. Frank, G. Reiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 901.
- [133] D. Gudat, Veröffentlichung in Vorbereitung.

Dank

Mein Dank gilt all denen, die mich praktisch, theoretisch und moralisch bei der Durchführung und Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben.

Besonders bedanken möchte ich mich bei:

Frau Dr. Gabi Hornung

für viele Massenspektren, das Korrekturlesen sowie die angenehme Zeit im Labor

Herrn Werner Martin

für viele Molmassen, V-Werte, Chlor-Werte, Edukte sowie sonstige Hilfe

Herrn Martin Billen

für zahlreiche Diskussionen und Anregungen

Herrn Dr. Frank Tabellion

für Ideen, Tips und die gute Labornachbarschaft

Frau Barbara Geiger

für ihre Mitarbeit im Rahmen des Forschungspraktikums und der Staatsexamensarbeit

Herrn Dr. Gudat (Universität Bonn)

für die ^{14}N -NMR-Messungen

Herrn Prof. Dr. Regitz

für sein Interesse und die Diskussionsbereitschaft

Herrn Eric Schiffer

für sein Engagement im Rahmen des AC2/II-Praktikums

allen ACLern im 6. Stock

für die angenehme Atmosphäre

dem FCK

für die Deutsche Meisterschaft 1998

meinen Eltern

für die Ermöglichung des Studiums

meinen Freunden

für viele schöne Stunden

Stefan

für ein paar Stunden mehr sowie für die Warnung auf dem Meisenweg-Balkon -
zum Glück war ich tatsächlich alt genug, diese Arbeit ist der Beweis!

Steffi

dafür, daß sie für mich da ist

DANKE !

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Uwe Fischbeck
Geburtsdatum	28. Januar 1972
Geburtsort	Seesen/Harz
Nationalität	deutsch

Schulbildung

1978 – 1981	Grundschule Bockenem
1981 – 1983	Orientierungsstufe an der Hauptschule Ambergau
1983 – 1991	Jacobson-Gymnasium Seesen
Mai 1991	Allgemeine Hochschulreife

Grundwehrdienst

Juli 1991 – Juni 1992	4./Beobachtungsbataillon 13, Wolfenbüttel
-----------------------	---

Studium

Oktober 1992 – Januar 1998	Chemie (Diplom), Universität Kaiserslautern
November 1994	Vordiplom
April 1996 – August 1996	Auslandsstudium an der University of Edinburgh
Januar 1998	Diplom
seit Februar 1998	Promotionsstudium im Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Arbeitskreis Prof. Dr. F. Preuss
September 1997- Januar 1998	wissenschaftliche Hilfskraft im Fachbereich Chemie
seit Februar 1998	wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich Chemie

Ceterum censeo,
Carthaginem esse delendam.

Marcus Porcius Cato, d. Ae.